



Etude et mise au point de composants magnétiques multicouches pour intégration en électronique de puissance

Edouard Brun

► To cite this version:

Edouard Brun. Etude et mise au point de composants magnétiques multicouches pour intégration en électronique de puissance. Electromagnétisme. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112271 . tel-01126917

HAL Id: tel-01126917

<https://theses.hal.science/tel-01126917>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 422 :
SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION DES TÉLÉCOMMUNICATIONS
ET DES SYSTÈMES

Laboratoire : LGEP

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Edouard BRUN

Etude et mise au point de composants magnétiques
multicouches pour intégration en Electronique de Puissance

Date de soutenance : 07/10/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Eric LABOURE	Professeur des Universités (LGEP - Supélec)
Rapporteurs :	Frédéric MAZALEYRAT	Professeur des Universités (SATIE - ENS Cachan)
	Jean-Jacques ROUSSEAU	Professeur des Universités (Université St Etienne)
Examineurs :	Patrick QUEFFELEC	Professeur des Universités (Université de Bretagne)
	Richard LEBOURGEOIS	Ingénieur de Recherche (Thales - R&T)
Invité :	Hervé STEPHAN	Expert Alimentations (Thales - Systèmes Aéroportés)

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire de thèse, je tiens à adresser mes remerciements sincères à toutes les personnes sans qui ces travaux n'auraient pas vu le jour. Cette thèse fut le fruit d'une collaboration étroite entre le Laboratoire de Chimie et Matériaux Multifonctionnels de Thales – R&T et le Laboratoire de Génie Electrique de Paris, aussi je souhaite remercier Mr Christophe Galindo et Mr Frédéric Bouillault de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

Cette thèse fut placée sous la direction de Mr Eric Labouré, que je remercie pour son soutien, son calme et ses conseils avisés tout au long de ces travaux. Bien qu'ayant passé la majeure partie de mes trois années de thèse au LCMM à Thales – R&T, il a systématiquement su être présent quand il le fallait, et je l'en remercie chaudement.

J'ai également été encadré par Mr Richard Lebourgeois, ingénieur de recherche à Thales – R&T, dont le savoir très vaste dans le domaine des matériaux magnétiques et l'excellente pédagogie dont il a fait preuve m'ont permis de me lancer très rapidement et efficacement dans les travaux, sur un domaine pointu dont j'ignorais beaucoup de subtilités. Son inaltérable bonne humeur, son humour constant et ses encouragements m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions. Pour tout cela et bien plus je lui exprime ma plus profonde gratitude.

Cette thèse a eu pour particularité d'avoir pour rapporteur et président du jury une seule et même personne, Mr Frédéric Mazaleytrat, professeur à l'ENS de Cachan, que je remercie tout comme Mr Jean-Jacques Rousseau, professeur à l'Université de St-Etienne et rapporteur également, d'avoir accepté de relire les 200 pages (tout rond !) de ce mémoire. J'ai également une pensée toute particulière pour Mr Patrick Queffélec, examinateur absent lors de la soutenance, à qui je souhaite un prompt rétablissement. Je remercie également Mr Hervé Stephan, expert au sein de Thales Systèmes Aéroportés pour avoir apporté un regard industriel bienvenu à ces travaux et pour sa présence à la soutenance.

Je tiens également à remercier chaleureusement Mr Gérard Cibien, certainement la personne avec laquelle j'ai passé le plus de temps à Thales – R&T. De par son infinie gentillesse, sa bonne humeur indéfectible et son grand savoir-faire, il a été un support indéniable chaque jour, du matin au soir, en passant surtout par le midi !

La formidable ambiance de travail qui a demeuré pendant ces trois années au LCMM est principalement due à son équipe, encadrée par Mr Christophe Galindo. Je remercie donc très sincèrement Mr Michel Paté, Mlle Elodie Leveugle, Mr Albert Lordereau, Mme Annie Marx, sans oublier Mme Michelle Gargaros, pour leur disponibilité, leur aide et leurs sourires.

Je souhaite également remercier tout le personnel de TRT avec lesquels j'ai été amené à travailler, même succinctement. Merci donc à Mr Frédéric Wyczisk pour ses superbes images MEB, Mr Yves Gourdel pour ses polissages parfaits, Mr Renato Bisaro pour son aide précieuse concernant le si complexe diffractomètre RX, ainsi que tous les « footeux » de Thales et de l'unité mixte, Julien, Karim, Omar, Jean-Marie et les autres, et l'incontournable défouloir du vendredi midi.

Merci à tous les « temporaires », les stagiaires et thésards qui ont traversé ces trois années et ont souvent laissé leur marque. Ils contribuent sans nul doute à l'excellente ambiance de TRT et je les remercie amicalement. Trop nombreux pour être tous cités, je pense particulièrement à Mickaël Thiercelin, dont la grande rigueur et la bonne humeur ont été un exemple à suivre lors de mon arrivée, mais aussi Thibault Garry, Julia Raynaud, Laure Dagousset, Lilia Qassym et surtout « le commandant », Benoît Helal, avec qui j'ai partagé avec plaisir bureau, sport et jeux.

Il est également pour moi primordial de remercier mes parents et mes deux sœurs, architectes silencieux de mon parcours jusqu'ici, pour leur soutien et leur amour depuis toutes ces années. Je remercie finalement Julie pour son amour, son soutien constant, et sa patience à toute épreuve enfin récompensée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I – ETAT DE L’ART SUR LES FERRITES Ni-Zn-Cu POUR INTEGRATION DE PUISSANCE	5
1. Contexte	5
2. Les recherches préliminaires	7
3. Les premiers pas de l’intégration des ferrites Ni-Zn-Cu.....	9
4. Les ajouts aux ferrites Ni-Zn-Cu : Avantages et contraintes	12
5. Le rôle de la microstructure des ferrites Ni-Zn-Cu.....	16
6. Les performances des ferrites Ni-Zn-Cu pour intégration de puissance.....	18
7. Le cofrittage pour intégration de puissance : Réalisations et performances	20
CHAPITRE II – GENERALITES SUR LES FERRITES Ni-ZN.....	27
1. Composition chimique et structure cristallographique des ferrites spinelles	27
2. Propriétés magnétiques.....	32
2.1. Structure magnétique	32
2.2. Aimantation à saturation	34
2.2.1. Définition et exemples	34
2.2.2. Aimantation à saturation en fonction de la température	37
2.2.3. Anisotropie magnétique	37
2.2.4. Anisotropie magnéto-cristalline.....	38
2.2.5. Anisotropie magnéto-élastique.....	39
2.2.6. Anisotropie induite.....	39
2.3. Mécanismes d’aimantation	40
2.3.1. Domaines magnétiques et parois de Bloch.....	40
2.3.2. Cycle d’hystérésis d’aimantation	42
2.4. Perméabilité initiale complexe.....	44
2.5. Mécanismes d’aimantation	45
2.5.1. Rotation des moments magnétiques : Modèle de Snoek.....	45
2.5.2. Déplacements de parois : Modèle de Globus-Guyot	48
2.5.3. Conclusions sur les mécanismes d’aimantation	49
3. Facteurs influant sur la perméabilité des ferrites.....	50
3.1. Influence du champ magnétique appliqué : perméabilité d’amplitude.....	50
3.2. Influence de la température sur la perméabilité initiale	51
3.2.1. Cas général des ferrites.....	51
3.2.2. Cas particulier des ferrites substitués par le cobalt	52
3.2.3. Influence de la microstructure sur la perméabilité initiale.....	54
4. Pertes à fort niveau d’induction.....	56
4.1. Pertes par hystérésis	57
4.2. Pertes par courants de Foucault.....	58
4.3. Pertes par résonances-relaxations	59
5. Propriétés diélectriques	59
5.1. Résistivité électrique	59
5.2. Conductivité et permittivité diélectriques en fonction de la fréquence.....	61

CHAPITRE III – SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FERRITES SPINELLES.....	63
1. La technologie céramique	63
1.1. Préparation de la poudre.....	64
1.1.1. <i>Pesée des matières premières.....</i>	<i>64</i>
1.1.2. <i>Premier broyage en milieu humide : le broyage en jarre.....</i>	<i>64</i>
1.1.3. <i>Chamottage des poudres récupérées.....</i>	<i>65</i>
1.1.4. <i>Le broyage par attrition.....</i>	<i>66</i>
1.2. Mise en forme des pièces céramiques.....	68
1.2.1. <i>Enrobage</i>	<i>68</i>
1.2.2. <i>Mise en forme de la pièce crue.....</i>	<i>68</i>
1.3. Traitement thermique final : le frittage.....	69
2. Méthodes d'analyse et de caractérisation	71
2.1. Caractérisations physico-chimiques.....	71
2.1.1. <i>Mesures de densité</i>	<i>71</i>
2.1.2. <i>Mesures de surface spécifique : BET</i>	<i>72</i>
2.1.3. <i>Analyses thermomécaniques.....</i>	<i>73</i>
2.1.4. <i>Analyses thermogravimétriques (ATD/ATG).....</i>	<i>73</i>
2.2. Caractérisations microstructurales.....	74
2.2.1. <i>Analyses par diffraction des rayons X.....</i>	<i>74</i>
2.2.2. <i>Microscopie électronique à balayage.....</i>	<i>75</i>
2.3. Caractérisations magnétiques.....	76
2.3.1. <i>Mesure de l'aimantation à saturation</i>	<i>77</i>
2.3.2. <i>Mesure de la perméabilité initiale complexe</i>	<i>78</i>
2.3.3. <i>Mesure de la perméabilité d'amplitude.....</i>	<i>79</i>
2.3.4. <i>Mesure des pertes totales en puissance et en température.....</i>	<i>79</i>
CHAPITRE IV – OPTIMISATION DU MATERIAU MAGNETIQUE	84
1. Ajouts et substitutions.....	84
1.1. Ajout d'oxyde de cuivre CuO	84
1.2. Ajout d'oxyde de cobalt Co ₃ O ₄	85
1.3. Ajout d'oxyde de Bismuth Bi ₂ O ₃	87
1.4. Défaut de fer.....	89
2. Influence de l'oxyde de cobalt.....	90
2.1. Optimisation du taux de cobalt.....	90
2.2. Etude du procédé d'ajout de Co ₃ O ₄ au ferrite	91
2.3. Mesures préliminaires : Surface spécifique (BET).....	92
2.4. Densification, perméabilité et pertes en puissance.....	93
2.4.1. <i>Méthode A : Ajout d'oxyde avant chamottage.....</i>	<i>93</i>
2.4.2. <i>Méthode B : Ajout d'oxyde avec compensation du défaut de fer.....</i>	<i>96</i>
2.4.3. <i>Méthode C : Ajout de ferrite de cobalt.....</i>	<i>98</i>
2.5. Mesures d'aimantation	102
2.6. Conclusions sur l'effet de l'oxyde de cobalt	103
3. Influence du rapport Ni/Zn, réalisation de ferrites à faible perméabilité	105
3.1. Formulations et procédé d'élaboration.....	107
3.2. Densification et perméabilité initiale statique.....	109
3.2.1. <i>Frittages et densification</i>	<i>109</i>
3.2.2. <i>Analyse microstructurale.....</i>	<i>110</i>
3.2.3. <i>Perméabilité initiale.....</i>	<i>111</i>
3.3. Pertes totales	113
3.3.1. <i>Mesures au wattmètre.....</i>	<i>113</i>

3.3.2.	Mesures à l'analyseur B/H.....	114
3.4.	Conclusions sur l'effet du rapport Ni/Zn	116
4.	Influence de la stœchiométrie en fer sur les ferrites NiZnCu.....	116
4.1.	Densification	118
4.1.1.	Mesures de densité	118
4.1.2.	Analyse microstructurale.....	121
4.2.	Perméabilité initiale statique.....	123
4.2.1.	Série $\mu 60$: Rapport Ni/Zn = 3.....	123
4.2.2.	Série $\mu 500$: Rapport Ni/Zn = 0,64.....	124
4.3.	Pertes totales	126
4.3.1.	Perméabilités faibles ($\mu=60$).....	126
4.3.2.	Perméabilités élevées ($\mu=500$)	127
4.4.	Conclusions sur l'effet du défaut de fer	128
CHAPITRE V – CARACTERISATION EN PUISSANCE DES FERRITES Ni-ZN-CU-Co	130	
1.	Lois de variation des pertes pour un ferrite Mn-Zn de perméabilité élevée	130
1.1.	Conditions de mesures de pertes totales	131
1.2.	Mesures des pertes totales.....	132
1.2.1.	Mesure de 200kHz à 2MHz.....	132
1.2.2.	à induction donnée : de 10mT à 140mT.....	134
1.3.	Conclusions.....	135
2.	Influence du bobinage sur les pertes	136
2.1.	Diamètre de fil, positionnement des spires, et matériau conducteur	136
2.2.	Influence du bobinage sur les valeurs de pertes totales.....	139
2.2.1.	Estimation de la résistance due au bobinage seul.....	139
2.2.2.	Principe et Mesures.....	139
2.2.3.	Conclusions sur l'impact du bobinage.....	144
3.	Influence de l'entrefer sur les propriétés et performances des ferrites Ni-Zn-Cu .145	
3.1.	Impact de l'entrefer sur les propriétés magnétiques.....	146
3.1.1.	Matériau utilisé, entrefers réalisés et géométrie	146
3.1.2.	Mesures de la perméabilité apparente	146
3.1.3.	Mesures de pertes totales sur pot bobinés	149
3.2.	Impact de l'entrefer sur le bobinage	151
3.2.1.	Reglage de l'entrefer et mesures d'inductance	152
3.2.2.	Simulation pseudo-3D	153
3.3.	Impact sur les performances en puissance	161
3.4.	Conclusions sur l'utilisation d'entrefer.....	162
CHAPITRE VI – REALISATION DE COMPOSANTS MAGNETIQUES MULTICOUCHES POUR INTEGRATION	164	
1.	Le cofrittage multicouche	164
1.1.	Cofrittage Métal-Diélectrique-Ferrite.....	164
1.2.	Matériau non-magnétique.....	166
1.3.	Procédé d'élaboration de composants multicouches cofrittés	167
1.3.1.	Réalisation de la barbotine.....	167
1.3.2.	Elaboration des bandes coulées.....	169
2.	Réalisation de composants cofrittés	170
2.1.	Ferrite utilisé pour le coulage.....	171
2.1.1.	Perméabilité.....	171
2.1.2.	Pertes totales	172

2.2. Inductances cofrittées.....	173
2.3. Transformateurs cofrittés.....	175
CONCLUSION GENERALE	181
TABLE DES FIGURES	184
BIBLIOGRAPHIE.....	190
ANNEXES	195
1. Mesures des pertes totales, étude des lois de variation.....	195
2. Détermination des facteurs de variation des pertes totales	196
3. Mesures de pertes totales et évaluation de la contribution du bobinage utilisé	198

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les besoins en électronique de puissance s'orientent vers la miniaturisation globale des cartes électroniques, parallèlement à une augmentation des puissances de travail. Si le domaine de l'électronique a récemment connu un fort développement (micro-informatique, téléphonie, etc...), et a entraîné une focalisation de la recherche sur l'intégration des composants actifs, pour des applications à plus forte puissance, le problème de la miniaturisation des composants passifs se pose. En effet, ces derniers occupent actuellement la plus grande partie du volume global des alimentations à découpage, largement utilisées dans les systèmes d'électronique de puissance. L'intégration des fonctions passives, principalement représentées par des inductances et transformateurs, représente donc le point de départ de ces travaux de thèse. Un intérêt particulier sera cependant apporté à l'intégration des inductances.

L'intégration des composants et l'augmentation des densités de puissance imposent d'élaborer de nouveaux matériaux magnétiques pouvant à la fois présenter de bonnes propriétés en puissance et être adaptés aux procédés d'intégration. Des densités de puissance plus élevées entraînant une élévation de la température des cartes électroniques, le matériau magnétique choisi pour remplir les fonctions passives devra conserver ses bonnes performances jusqu'à des températures atteignant 100°C, le tout à la fréquence de travail du convertisseur de puissance.

Les matériaux magnétiques utilisés en électronique dépendent de la fréquence à laquelle ils sont utilisés. Chaque type de matériau possède une plage de fréquence pour laquelle sa perméabilité est élevée et stable, et ses pertes sont les plus faibles possibles. Il convient donc de choisir la « famille » de matériaux utilisés en fonction de l'application que l'on veut en faire. La Figure 1 représente les différents types de matériaux magnétiques utilisables en électronique de puissance, selon la gamme de fréquence pour laquelle ils sont optimaux. De nombreux critères sont donc à prendre en compte pour le choix des matériaux magnétiques. Les mieux adaptés aux systèmes d'électronique de puissance à haute et très haute fréquence qui nous intéressent sont les ferrites Ni-Zn, de formule $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

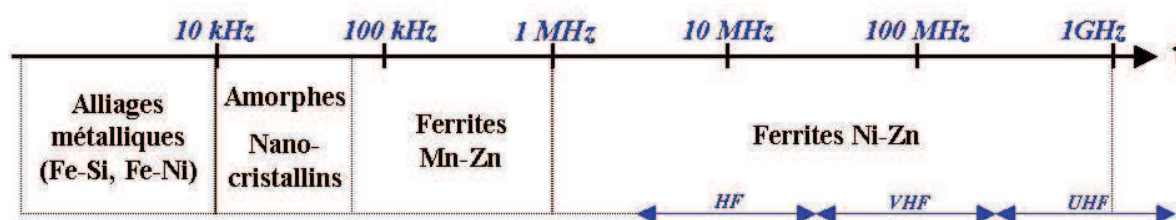


Figure 1 – Les matériaux magnétiques de puissance utilisés en fonction de la fréquence

Il existe d'autres ferrites couramment utilisés en électronique de puissance, notamment les ferrites Mn-Zn, de formule $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, mais ces derniers montrent une chute de leur perméabilité dans les hautes fréquences. L'avantage des ferrites Ni-Zn est que leur perméabilité peut s'étendre de 10 à environ 1000, en fonction du rapport Ni/Zn, mais surtout que leur perméabilité reste constante jusqu'aux hautes fréquences.

Leur résistivité électrique élevée à haute fréquence leur confère également une bonne isolation pour des utilisations comme inductances ou transformateurs intégrés. Ces matériaux sont disponibles dans le commerce. Ils sont fabriqués industriellement par des procédés classiques de synthèse des matériaux céramiques, obtenus par frittage à des températures avoisinant les 1250°C. Ces températures permettent d'obtenir la phase ferrimagnétique et un matériau céramique magnétique dense. Cependant, leurs performances en puissance restent néanmoins assez médiocres et les composants inductifs couramment utilisés restent de taille trop importante. Il est donc actuellement nécessaire de développer ces matériaux en suivant deux points de vue différents. Un premier objectif est d'améliorer la tenue en puissance et à haute fréquence de ces ferrites pour mieux répondre aux spécifications des nouvelles applications.

Le second objectif est lié à la problématique actuelle de la miniaturisation. Il faudra en effet rendre ce matériau compatible avec les procédés d'intégration existants, tout en conservant les propriétés du ferrite massif. Les composants passifs inductifs étant les éléments les plus encombrants des cartes électroniques, leur intégration deviendra à terme incontournable. Des améliorations ont été réalisées en ce qui concerne la réduction de la taille de ces composants massifs, mais à terme l'idéal serait d'intégrer directement les fonctions passives dans un substrat cofritté sur lequel ne se retrouveraient « en surface » que les composants actifs, comme illustré sur la Figure 2.

Une des technologies permettant ce type d'intégration est la technologie LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics). Cette méthode consiste à intégrer des pistes métalliques dans un substrat céramique multicouche.

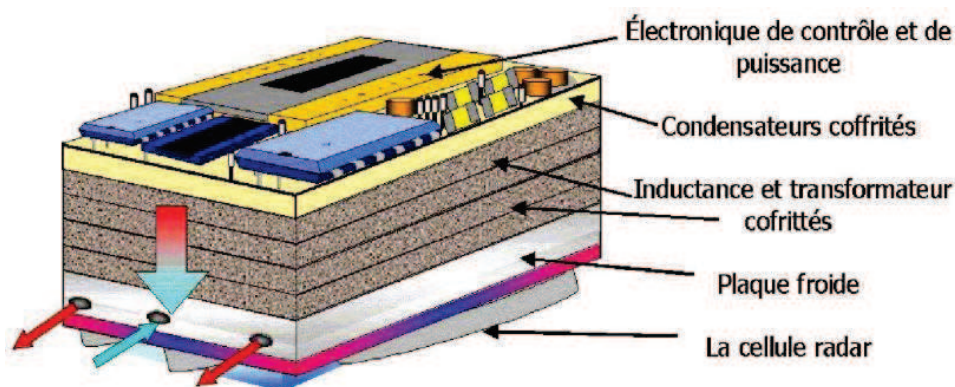


Figure 2 - Vue futuriste d'une alimentation aux fonctions passives intégrées

Un autre paramètre intervient alors et doit être pris en compte : la compatibilité thermique de ces deux matériaux cofrittés. Le conducteur ne doit en effet pas s'approcher de sa température de fusion lors du traitement thermique, qui est souvent bien inférieure à la température de densification du ferrite utilisé. Il est donc nécessaire d'optimiser le ferrite pour le rendre synthétisable à basse température sans dégradation de ses propriétés.

L'ajout de cuivre dans les ferrites Ni-Zn permet d'abaisser leur température de frittage pour atteindre des températures inférieures à 950°C, les rendant plus compatibles pour le cofrittage avec des pistes de conducteur métallique, typiquement de l'argent. On parle alors de ferrites Ni-Zn-Cu, de formulation $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Généralement réalisées par empilement de couches de ferrites obtenus par coulage en bande, sur lesquelles sont déposées des pistes de conducteur métallique, des micro-inductances ont pu être fabriquées ces dernières années à base de ferrites Ni-Zn-Cu. Cependant, ces matériaux ne sont pas adaptés à une utilisation à forte puissance. Pour réaliser des micro-inductances intégrées en électronique de puissance, il est donc important d'élaborer un ferrite Ni-Zn-Cu densifiant à basse température, mais possédant également de bonnes performances à haute fréquence et à fortes puissances transmises.

D'un point de vue plus technologique, il sera nécessaire d'optimiser le procédé de mise en forme multicouche et le cofrittage des ferrites avec un conducteur métallique, dans notre cas de l'argent. Ces deux objectifs représentent la ligne directrice de ces travaux de thèse, dont le mémoire se décompose en six chapitres.

Afin de mieux situer le contexte dans lequel cette thèse s'inscrit, le premier chapitre porte sur l'état de l'art des ferrites Ni-Zn-Cu pour intégration de puissance. Il permet de mieux situer les domaines d'application de ces types de matériaux céramiques, et les avancées technologiques desquelles découle ce travail de thèse.

Le deuxième chapitre présente les ferrites spinelles, leurs propriétés physico-chimiques et magnétiques, et la variation de leurs propriétés en fonction de différents paramètres, tels que la fréquence, la température, ou le champ magnétique appliqué.

Le troisième chapitre rassemble les procédés d'élaboration de matériaux céramiques disponibles au laboratoire et utilisés au cours de cette thèse, ainsi que les différentes techniques d'analyse et de caractérisation, aussi bien physico-chimiques que microstructurales ou magnétiques.

Le quatrième chapitre concerne les travaux réalisés en laboratoire sur l'optimisation du matériau massif. Les différents additifs nécessaires pour obtenir de bonnes performances y sont détaillés, ainsi que l'influence du procédé utilisé pour l'ajout. Une étude sur l'influence de la

stœchiométrie en fer du ferrite est présentée dans cette partie. Enfin, dans le but de réaliser des ferrites à faibles perméabilités pour des inductances de stockage, une dernière partie porte sur l'effet du rapport Ni/Zn des ferrites Ni-Zn-Cu.

Dans le cinquième chapitre, une focalisation sur la réponse en puissance de ces matériaux est présentée. Des mesures de perméabilité d'amplitude ont été réalisées sur les matériaux réalisés en laboratoire. Ce chapitre contient des études sur l'influence du bobinage utilisé et de l'entrefer présent lors d'utilisation de pots, lors de caractérisations en puissance des matériaux. Enfin, une modélisation de l'impact de l'entrefer sur une inductance est réalisée à but comparatif, afin de justifier l'élaboration de composants sans entrefer.

Enfin, le sixième et dernier chapitre portera sur les réalisations en laboratoire de cofrittages et de composants multicouches, et se focalisera plus sur l'aspect « technologique » de l'élaboration de micro-composants pour intégration.

CHAPITRE I – ETAT DE L’ART SUR LES FERRITES NI-ZN-CU POUR INTEGRATION DE PUISSANCE

1. CONTEXTE

Cette thèse s’est déroulée dans un milieu industriel, en collaboration avec Thales Systèmes Aéroportés (TSA), localisé à Brest. Elle s’inscrit donc dans des besoins spécifiques actuels de l’aéronautique, et les travaux se sont orientés vers une application particulière des secteurs de la défense et de l’aérien : les antennes actives, innovation majeure dans le domaine des radars aéroportés.

Ces antennes sont constituées par plusieurs centaines de mini-modules fonctionnant comme des émetteurs/récepteurs. Ils sont tous pilotés électroniquement, ce qui permet d’orienter le faisceau global dans la direction souhaitée sans déplacement mécanique.

Ces nouveaux radars, présentés sur la Figure 3, permettent donc de repérer un plus grand nombre de cibles que les radars classiques, et ce quasiment instantanément. Leur portée est également augmentée, permettant à la fois de percevoir des cibles de plus loin, ou pour une même distance voir des cibles plus petites.

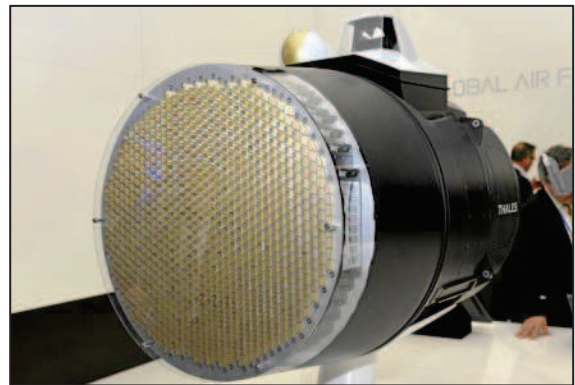


Figure 3 - Antenne active montée sur un chasseur Rafale

Derrière cette antenne se trouve une variété de composants, parmi lesquels on trouve des filtres pour limiter les perturbations électromagnétiques et des convertisseurs AC/DC. Chaque module de l’antenne est alimenté par une alimentation à découpage, de taille la plus faible possible, fonctionnant à haute fréquence et devant être capable de transmettre de très fortes densités de puissance. Le schéma de principe est illustré sur la Figure 4.

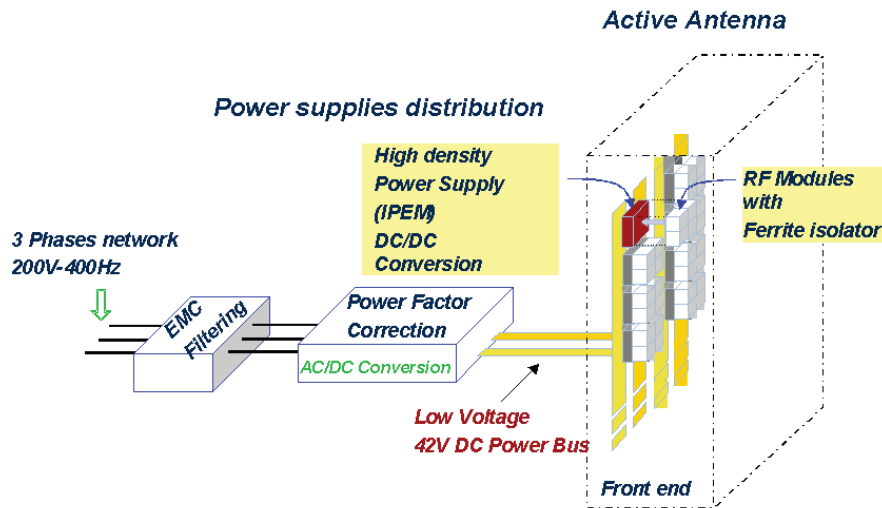


Figure 4 - Schéma de principe d'une antenne active

Les alimentations à découpage se sont fortement développées depuis les années 1980 pour pallier les inconvénients des alimentations linéaires : poids élevé et faible rendement. Elles sont utilisées désormais dans tous les appareils électroniques « grand public ».

Elles sont généralement composées de différents composants dits « actifs », des filtres, diodes, condensateurs et transistors qui commutent à haute fréquence, et de composants « passifs », principalement pour le stockage et la conversion d'énergie, via des inductances et des transformateurs. Ces derniers sont des composants constitués de matériaux magnétiques bobinés par un ou plusieurs conducteurs.

Le champ magnétique généré par le bobinage peut être stocké dans ces matériaux, puis restitué sous forme d'énergie électrique. Le choix du matériau est important, car ces systèmes électriques possèdent une fréquence de travail bien spécifique, pour laquelle les performances du matériau magnétique doivent être optimisées.

La fréquence de travail dépend du domaine d'application. Les matériaux magnétiques des composants d'électronique de puissance sont donc choisis en fonction de leur application. Dans le cas de transformateurs large bande pour les appareils de télécommunications, les ferrites pour radiofréquences sont utilisés, en particulier des ferrites Ni-Zn, plus simples à réaliser et mieux adaptés à cette gamme de fréquence, jusqu'à 500 MHz, que les ferrites Mn-Zn, très largement utilisés en électronique de puissance.

Dans le cas qui nous intéresse, celui des alimentations à découpage pour l'électronique de puissance, la fréquence de travail se situe à quelque mégahertz, et les matériaux les plus adaptés à cette gamme de fréquence sont les ferrites spinelles Ni-Zn. Leur perméabilité étant plus faible que pour les ferrites Mn-Zn, leur fréquence de résonance est plus élevée, élargissant la gamme

de fréquence de travail dans laquelle ces ferrites peuvent être utilisés. De plus ils possèdent une résistivité électrique très grande, garantissant une bonne isolation électrique du composant.

Ces matériaux, dont les propriétés sont décrites en détail dans le chapitre II de ce mémoire, ont donc fait l’objet de nombreux travaux de recherche, particulièrement ces vingt dernières années. En effet si l’industrie et la recherche se sont focalisés pendant de nombreuses années sur l’amélioration et la miniaturisation des composants actifs des alimentations, jusqu’aux années 90 très peu de travaux s’intéressaient à l’optimisation des matériaux magnétiques permettant de remplir les fonctions passives, et notamment les ferrites Ni-Zn qui nous intéressent.

2. LES RECHERCHES PRELIMINAIRES

Une des dates les plus marquantes concernant les travaux sur les ferrites Ni-Zn pour application en électronique de puissance est l’année 1992. Lors de cette année s’est déroulée la sixième conférence internationale sur les ferrites, se tenant au Japon, au cours de laquelle plusieurs articles s’intéressant à l’intégration de ces ferrites ont été publiés.

Avant cette date, les études réalisées sur ces ferrites ont principalement un caractère fondamental, et s’intéressent, pour la plus grande partie, à l’influence du taux de cuivre sur les propriétés magnétiques de ces ferrites [Sri][Sch]. Cependant l’intérêt d’améliorer les performances des ferrites Ni-Zn n’est pas récent, car dès 1958, les premières publications ayant pour objectif l’amélioration des ferrites pour application à haute fréquence apparaissent.

F.J. Schnettler s’est en effet intéressé à l’influence du dopage par le cobalt dans les ferrites Ni-Zn et a montré que le cobalt induisait une anisotropie qui avait pour conséquence de stabiliser les parois des domaines magnétiques [Sch]. Or c’est principalement le mouvement de ces parois sous l’influence d’un champ magnétique extérieur qui régit la perméabilité à basse fréquence de ces ferrites, ainsi que leurs pertes.

L’ajout de cobalt va alors avoir deux effets qui sont liés entre eux : la diminution de la perméabilité initiale et l’augmentation de la fréquence de résonance. Or, afin de diminuer les pertes dans le matériau magnétique, on cherche à s’éloigner de la fréquence de résonance. L’augmentation de cette dernière permet donc une utilisation du matériau magnétique sur une gamme de fréquence plus large vers les hautes fréquences.

Les systèmes utilisés en électronique de puissance fonctionnent à des températures élevées, jusqu’à la centaine de degrés Celsius. L’intérêt du cobalt pour ces applications a été confirmé par la suite, avec l’étude en température de ferrites Ni-Zn-Cu dopés [Lau]. Cet intérêt est décrit dans le Chapitre II, 3.2.2.

Cependant l’intégration de puissance n’est pas, à cette époque, un thème focalisant la recherche, et même lors de la cinquième conférence internationale sur les ferrites, se tenant en Inde, seulement quatre articles traitant des ferrites Ni-Zn-Cu sont publiés.

Le premier article se focalise sur un nouveau procédé de synthèse de ferrites Ni-Zn auxquels est ajoutée une faible quantité d’oxyde de cuivre (0,03 mol de cuivre dans la formulation), une synthèse par co-précipitation à partir d’hydroxydes et d’oxalates [Xu]. Ce procédé est comparé au procédé d’élaboration de céramiques classique, par broyage des oxydes précurseurs, mélange et traitement thermique.

L’auteur constate alors une bien meilleure densification après frittage entre 1100°C et 1300°C des ferrites réalisés par co-précipitation, autour de 97% de la densité théorique, contrairement aux ferrites réalisés par voie céramique classique, dont la densité (comprendre « masse volumique » pour les céramistes), reste faible, entre 3,9 et 4,5 g/cm³.

Cependant l’intérêt de la présence d’oxyde de cuivre dans la formulation n’est pas montré dans cet article, la bonne densification entraînée par la méthode par co-précipitation étant principalement due au fait que la synthèse par voie chimique permet d’obtenir des poudres bien plus réactives, frittant donc à des températures nettement inférieures à 1300°C.

Le second article, quant à lui, s’intéresse concrètement à la problématique, novatrice à l’époque, de l’intégration de fonctions passives en électronique, et plus précisément à l’élaboration de micro-inductances bobinées, encapsulées dans du ferrite [Kum]. Cette technologie consiste à cofritter en même temps le matériau magnétique céramique et le conducteur formant le bobinage, en métal, comme illustré sur la Figure 1.

Le plus souvent, le métal conducteur est de l’argent, car il présente le meilleur compromis entre le coût et la conductivité électrique. Il est de plus chimiquement stable en température et compatible avec le cofrittage, contrairement au cuivre qui peut s’oxyder et perdre ainsi ses propriétés de conduction.

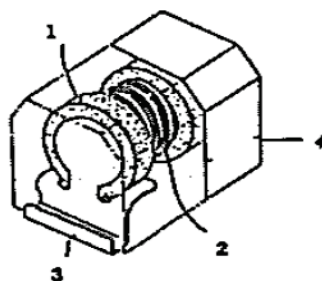


Figure 5 - Schéma d'une micro-inductance

1. Noyau de ferrite, 2. Bobine, 3. Electrode, 4. Moule en résine [Kum]

Dans cet article, on ne parle pas encore de micro-inductances multicouches cofrittées intégrées, mais il s’agit déjà d’évaluer l’influence de l’encapsulation et du bobinage sur les propriétés magnétiques du noyau de ferrite. Ces ferrites sont frittés pendant deux heures, à des températures comprises entre 1000°C et 1200°C.

Cette faible diminution de température de frittage, ainsi que la courte durée du palier est cependant plus due à l’ajout d’oxyde fondant, de la silice SiO_2 , qu’au taux de cuivre. Ce fondant réagit en effet avec le zinc pour former la phase Zn_2SiO_4 , qui se concentre aux joints de grains et qui permet de réduire la sensibilité du matériau aux contraintes mécaniques occasionnées par une telle encapsulation.

Depuis, la technologie LTCC devient un procédé d’élaboration incontournable dans l’intégration de composants passifs. Cependant, différentes contraintes se dégagent assez rapidement, motivant la recherche sur ce procédé et son application pour les ferrites Ni-Zn-Cu, et entraînant la publication de nombreux articles.

3. LES PREMIERS PAS DE L’INTEGRATION DES FERRITES NI-ZN-CU

C’est en 1992 que l’intérêt de la recherche et de l’industrie sur les ferrites Ni-Zn-Cu émerge réellement. Des chercheurs, Takeshi Nomura, Atsuyuki Nakano et Hiroshi Momoï, travaillant au sein du Materials Research Center, centre de recherche de l’entreprise japonaise TDK Corporation, publient cette année cinq articles, à l’occasion de la sixième conférence internationale sur les ferrites, se déroulant justement au Japon.

Au début des années 1990, l’argent s’impose comme le métal conducteur le plus utilisé, et la technologie céramique multicouche apparaît, permettant potentiellement de réduire encore considérablement la taille des composants cofrittés.

En effet, en réalisant un empilement de couches de ferrites réalisées par coulage en bandes, sur lesquelles sont dessinées des spires en laque d’argent, déposées typiquement par sérigraphie, que l’on connecte d’une couche à l’autre, il est possible de réaliser des composants passifs intégrés. La Figure 6 illustre ce procédé dans le cas d’une inductance simple.

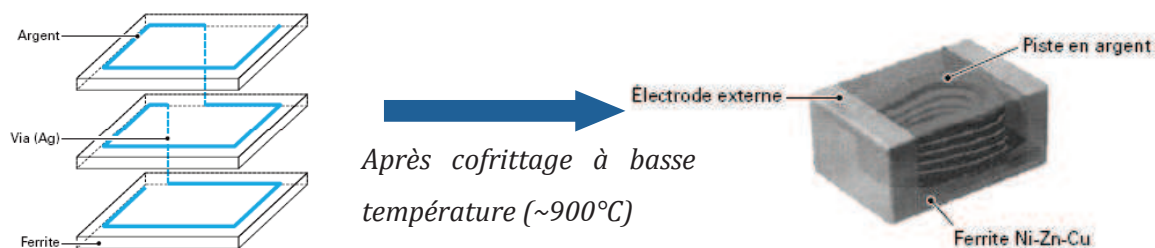


Figure 6 - Schéma de principe de la technologie LTCC multicouche

Cette nouvelle technologie s'accompagne de diverses contraintes. En effet, la température de fusion l'argent est de 965°C, et les encres d'argent pour réaliser les dépôts de spires sont conçues pour être utilisées à 850°C ou 875°C, température au-delà de laquelle l'argent commence à diffuser dans le matériau magnétique. La température de frittage des ferrites Ni-Zn étant le plus souvent supérieure à 1200°C, il devient nécessaire de trouver des moyens de diminuer la température de frittage des ferrites. Des contraintes mécaniques dues à l'insertion de pistes au sein d'un empilement multicouches, ou des contraintes chimiques dues aux réactions de l'argent avec le ferrite apparaissent également. Les articles de la conférence de cette année s'intéressent donc naturellement à l'élimination de ces contraintes et à l'optimisation du procédé LTCC multicouche.

T. Nomura s'est intéressé à la réduction de la température de frittage de ferrites doux, Ni-Zn-Cu mais aussi Mn-Zn, pour cofrittage avec de l'argent [Nom1]. Originellement frittés à 1340°C, il ajoute de faibles proportions d'argent dans la composition des ferrites, et diminue leur température de frittage à 1100°C, 900°C et 800°C, puis les étudie en apportant une attention particulière à leur microstructure, grâce à l'utilisation de microscope électronique en transmission. Son analyse révèle des défauts microstructuraux, tels que des déformations de maille cristalline. Ces défauts observés proviennent des trop fortes contraintes aux joints de grains engendrées par l'ajout d'argent à la composition, qui a tendance, lors du traitement thermique, à « migrer » aux joints de grains.

Il en conclut que le procédé d'élaboration de ce type de matériau est primordial pour maîtriser au mieux la microstructure, car cette dernière a un effet direct sur les performances du matériau magnétique. Il remarque cependant qu'un très léger ajout d'argent améliore la densification du ferrite, même fritté à basse température (870°C). Cependant les propriétés magnétiques du ferrite se détériorent très vite, comme illustré sur la Figure 7 pour la perméabilité.

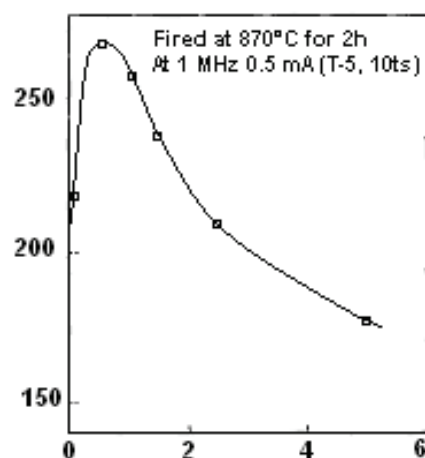


Figure 7 - Effet de l'ajout d'argent sur la perméabilité initiale d'un ferrite Ni-Zn-Cu [Nom1]

T. Nomura s’intéresse également aux contraintes engendrées par l’ajout d’argent dans le cadre de la conception multicouche. Dans un deuxième article, il montre qu’il est important de contrôler et limiter les contraintes dues à l’insertion d’un bobinage au sein d’un empilement de couches de ferrites [Nom2]. En effet, lors du traitement thermique de l’empilement, la présence d’une épaisseur de conducteur entre les bandes entraîne l’apparition de contraintes aussi bien d’origine chimiques, comme montré dans son premier article avec les problèmes de diffusion de l’argent dans le matériau magnétique, que mécaniques.

Ces problèmes de contraintes mécaniques sont dus à la différence de coefficient de dilatation entre le ferrite (de l’ordre de $9,5.10^{-6}K^{-1}$) et le conducteur, qui se trouve être, dans le cas de l’article, de l’argent ($19,2.10^{-6}K^{-1}$). Une élévation de température, comme celle qui se produit lors de l’utilisation de ces composants en puissance, se traduit dans ce cas par une dégradation de l’inductance.

Ce problème peut cependant être résolu grâce à l’utilisation d’une pâte d’argent pour sérigraphie adaptée, afin d’éviter des interfaces trop rigides et de limiter la propagation des contraintes. Une réduction du compactage du composant multicouche avant frittage permet également de libérer les contraintes lors du traitement thermique.

A. Nakano et H. Momoi se sont également penchés sur l’effet de l’argent dans les composants ferrites multicouches [Nak1][Mom]. L’étude porte sur un ferrite de formule $Ni_{0,37}Zn_{0,4}Cu_{0,23}Fe_2O_4$ au sein duquel est ajouté une certaine quantité d’argent, et sur l’effet de cet ajout sur ses propriétés physico-chimiques et magnétiques.

Si cette fois-ci l’étude ne porte pas sur des micro-inductances multicouches, mais sur des échantillons toroïdaux simples, il est montré que l’ajout d’argent permet une légère augmentation du taux de densification, comme démontré dans le cas de dépôts de pistes d’argent dans un ferrite multicouche, dans l’article précédemment cité. En effet, lorsque 0,5% en masse d’argent est ajouté au ferrite, le retrait relatif passe de 3% à 7% à 800°C. Cette augmentation de la densification, et donc de la perméabilité du matériau magnétique, apparaît pour des taux d’argent faibles, inférieurs à 1%. Au-delà de ce taux, ou pour des températures de frittage plus élevées que 900°C, les auteurs mettent en évidence une migration de l’argent vers les joints de grains, sous forme de phases secondaires riches en argent et en cuivre.

Des mesures plus fines viennent confirmer ces résultats, et montrer l’existence de ces phases secondaires aux joints triples, comme illustré sur la Figure 8, même pour des températures inférieures à 900°C. L’auteur en déduit qu’il est nécessaire d’éviter toute diffusion de l’argent dans le ferrite pour obtenir des performances optimales.

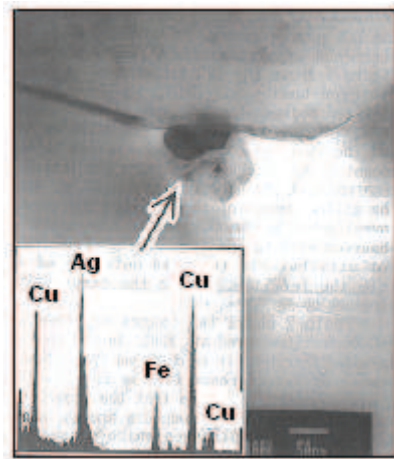


Figure 8 - Microscopie électronique en transmission et analyse EDS d'un point triple d'un ferrite Ni-Zn-Cu fritté [Nak1]

Sur les mêmes types d'inductances multicouches que les articles cités précédemment, A. Ono s'intéresse aux électrodes, situées aux extrémités, comme décrit sur la Figure 9. Il montre qu'une bonne densité après frittage permet non seulement d'améliorer la tenue mécanique du composant, mais en plus d'éviter les problèmes de diffusion entre le ferrite et les électrodes.

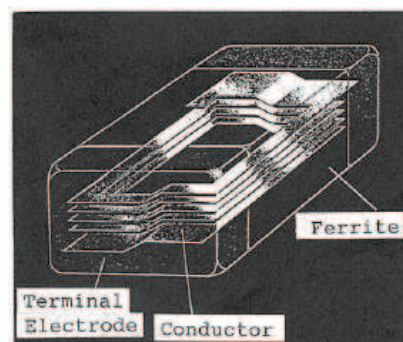


Figure 9 - Structure interne d'une inductance obtenue par LTCC multicouche [Ono]

4. LES AJOUTS AUX FERRITES NI-ZN-CU : AVANTAGES ET CONTRAINTES

A partir de 1992, d'autres études ont été consacrées aux problèmes de contraintes générées par la diffusion d'autres métaux, et notamment du cuivre. En 1993, M. Fujimoto a constaté les mêmes problèmes de migration du cuivre aux joints de grains que les chercheurs de TDK avec l'argent [Fuj].

Les articles publiés lors de la sixième conférence internationale sur les ferrites en 1992 marquent en effet le départ de nombreuses études sur les ferrites pour intégration de puissance.

Les travaux sur l'ajout de cuivre dans les ferrites Ni-Zn apportent certaines conclusions. D'une part, le taux de cuivre devra être maintenu minimal pour éviter la dégradation des propriétés magnétiques du ferrite. D'autre part, il sera nécessaire, en vue d'atteindre des températures de

frittage plus faibles pour le cofrittage avec l’argent, de combiner ajout de fondants et substitution par un faible taux de cuivre.

Plusieurs études ont été réalisées dans la recherche d’oxydes fondants adaptés aux ferrites Ni-Zn-Cu. En 1994 toujours, Hsu a étudié deux types de fondants, l’oxyde de bismuth, dont la température de fusion est d’environ 825°C, et un verre à 85% en masse de plomb [Hsu1].

L’auteur mesura la densité, la perméabilité, le coefficient de surtension et l’induction à saturation des différentes compositions de ferrites, pour des taux d’ajout allant de 1% à 4,3%, et une première constatation fut que l’oxyde de bismuth Bi_2O_3 était plus efficace que le verre à base de PbO . Cependant, les mesures sur inductances intégrées ont montré une réduction significative de leur résistance DC. En effet, les ajouts de bismuth comme de verre au plomb entraînent une apparition de phase vitreuse qui accélère le processus de diffusion de l’argent dans le ferrite pendant le cofrittage, dégradant ainsi fortement les performances du composant.

Un an plus tard, Hsu s’intéresse cette fois-ci à l’ajout d’oxyde de vanadium, dont la température de fusion est de 690°C [Hsu2]. Pour des faibles ajouts d’oxyde, 0,25% molaires ou moindres, les propriétés du matériau, la perméabilité initiale, le coefficient de surtension et l’induction à saturation, mesurées par l’auteur, semblent être améliorées. Cependant un taux trop faible d’oxyde ne permettait pas de créer suffisamment de phase liquide aux joints de grains pour permettre une densification à 875°C.

L’auteur montre qu’il est nécessaire d’introduire un taux plus élevé que 0,5% molaire pour permettre la densification du ferrite en dessous de 900°C. Cependant, pour ces taux plus élevés, la phase très riche en vanadium formée aux joints de grains détériore fortement les propriétés magnétiques du matériau.

En 1997, un brevet déposé par U. Varshney concerne des ferrites Ni-Zn-Co, sans cuivre, mais dopés par du chrome [Var]. Des mesures de pertes totales ont été effectuées à 2 MHz et 20 mT, à température ambiante. Les valeurs obtenues avoisinent les 4 W/cm³, valeurs très élevées, bien qu’inférieures à celles d’un ferrite commercial de l’époque.

Toujours en 1997, un autre brevet est déposé par des chercheurs de TDK sur l’influence d’ajouts de WO_3 et CoO dans les ferrites Ni-Zn-Cu [Ara]. De par son statut de brevet, peu de détails sur les phénomènes physiques mis en jeu sont donnés, cependant les résultats obtenus en termes de propriétés magnétiques et performances en puissance sont intéressants.

Des mesures de pertes en puissance sont réalisées sur des matériaux contenant un faible taux d’oxyde de bismuth, permettant un frittage à 900°C, auxquels différents oxydes sont ajoutés. Les résultats les plus notables sont les pertes obtenues pour un ferrite dopé avec 0,5% de CoO et 0,05% de WO_3 , de l’ordre de 250 mW/cm³ à 80°C, 1 MHz et 25 mT.

Concernant l'ajout de cuivre dans les ferrites, Ni-Zn, des travaux plus poussés ont été réalisés par J. Ageron en 1999. En effet, au cours de sa thèse ayant pour objectif la réalisation de composants V/UHF intégrés, de nombreuses études se sont portées sur l'impact du cuivre sur les propriétés physico-chimiques et magnétiques [Age]. Grâce à l'étude de la formation des ferrites mixtes de Cu-Ni et Cu-Zn, il a montré que le cuivre avait pour effet d'accélérer la réaction entre l'oxyde de nickel et de fer. En effet, lors de la synthèse du ferrite Ni-Zn, l'oxyde de fer réagit d'abord avec l'oxyde de zinc, puis à plus haute température avec l'oxyde de nickel. L'ajout d'oxyde de cuivre au mélange initial permet alors d'abaisser la température à laquelle l'oxyde de nickel et l'oxyde de fer réagissent, permettant la formation de la phase spinelle du ferrite à plus basse température, jusqu'à des températures entre 750°C et 800°C pour un taux molaire de cuivre de 0,2. La poudre de ferrite est alors, après chamottage, plus fine, donc plus réactive, et un matériau dense peut être obtenu dès 950°C.

En 2001, Y. Matsuo a étudié la piste du dopage des ferrites Ni-Zn-Cu par le manganèse. Un ferrite de formulation $\text{Ni}_{0,28}\text{Zn}_{0,62}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ a initialement été élaboré, auquel l'auteur a ajouté 0,6% en masse d'oxyde de manganèse. La tenue en puissance du ferrite en fonction du taux de MnO_2 ajouté à la composition initiale a été évaluée, via des mesures de pertes totales [Mat1].

Les pertes ont été mesurées à moyenne fréquence, 150kHz, et forte induction, 150mT, pour des températures allant de 20°C à 120°C. Les pertes minimales sont obtenues à 80°C, et l'ajout de 0,6% en masse de MnO_2 au ferrite diminue le minimum de ses pertes totales de 380 mW/cm³ à 250 mW/cm³, comme décrit sur la Figure 10.

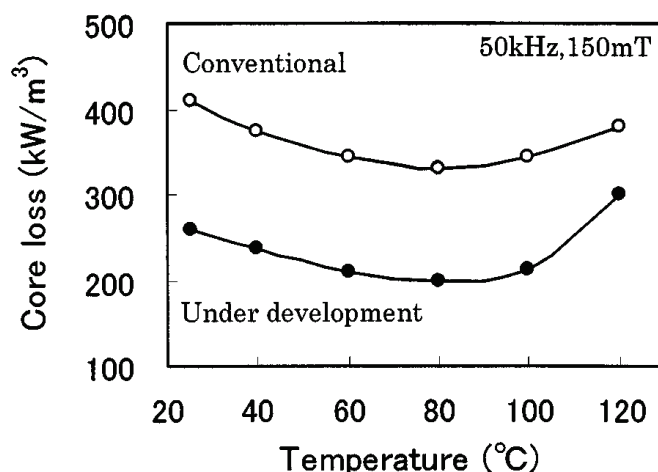


Figure 10 – Effet de l'ajout de MnO_2 sur les pertes totales en fonction de la température
 Under development = Ajout de 0,6%wt de MnO_2 [Mat1]

L'auteur déduit de ses résultats que les ions Mn^{3+} se substituaient aux ions Fe^{3+} du ferrite, de façon analogue aux ions Co^{2+} par rapport aux ions « 2+ » dans le cas de la substitution par le cobalt. L'auteur explique que cet ajout au mélange initial a, là aussi, pour effet de diminuer l'anisotropie magnéto-cristalline du ferrite.

En 2006, R. Lebourgeois et S. Duguey ont tenté d’approfondir les études menées en 1995 par J.Y Hsu sur l’ajout d’oxyde de vanadium sur les ferrites Ni-Zn-Cu [Leb1]. Les travaux précédents faisaient état de l’influence de l’oxyde de vanadium sur des ferrites de très faibles perméabilités (inférieures à 30), donc une caractérisation complète a été réalisée sur un ferrite de perméabilité plus élevée, d’environ 300, de formule $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,02}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$, pour des taux de vanadium allant de 0% à 1,2% en masse.

Ici encore, si l’oxyde de vanadium permet d’abaisser la température de frittage de 1000°C à 850°C, les propriétés magnétiques telles que la perméabilité initiale, et les performances du matériau, caractérisées par des mesures de pertes en puissance, sont quant à elles détériorées.

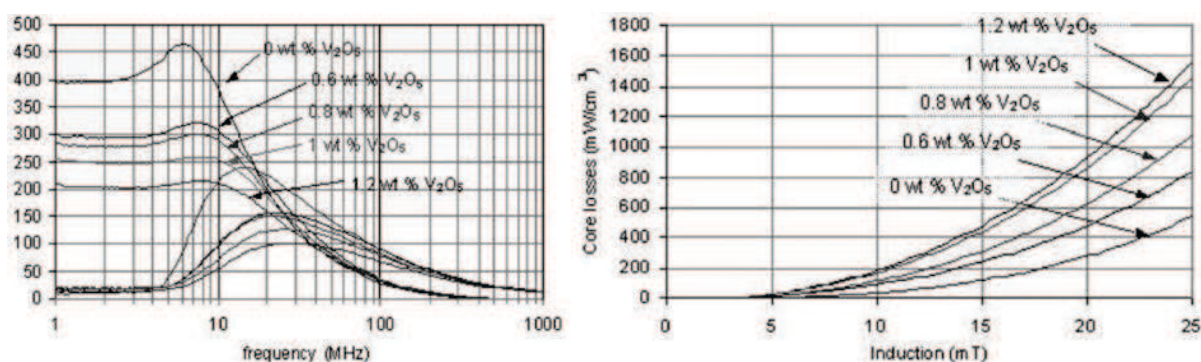


Figure 11 - Perméabilité initiale complexe et pertes totales en fonction de la fréquence et du taux de Vanadium [Leb1]

De plus, au cours de sa thèse, S. Duguey a montré que le vanadium réagissait à haute température avec l’argent, faisant disparaître les métallisations sur les réalisations multicouches [Dug]. Suite à ces différentes études, la piste de l’ajout d’oxyde de vanadium a donc été écartée.

En 2008, lors de la dixième conférence internationale sur les ferrites, G. Zhao a étudié la substitution par le manganèse dans un ferrite de formulation $\text{Ni}_{0,33}\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$)

[Zha]. Il a mesuré ses pertes totales en température, et a constaté que l’ajout de manganèse entraînait un décalage du minimum de pertes de 100° vers 120°C, sans donner plus d’explication.

Z. Yue avait par ailleurs également étudié, en 2001, l’effet de l’oxyde de manganèse sur des ferrites Ni-Zn-Cu préparés par méthode sol-gel, et en avait déduit que cette substitution entraînait une augmentation de la température de Curie, ce qui pourrait expliquer ce décalage du minimum de pertes [Yue]. Les meilleurs résultats de Zhao sont obtenus pour un taux de 0,35% en masse de MnO , avec 250 mW/cm³ à 120°C, 50 kHz et 150 mT.

Dans l’objectif de réaliser des transformateurs et inductances cofrittées, des chercheurs d’Hitachi Metals Ltd. se sont également intéressés, toujours en 2008, à l’élaboration de ferrites de puissance cofrittées à basse température [Tan].

Grâce à un dopage par Mn_3O_4 et SnO_2 sur des ferrites Ni-Zn-Cu-Co, ils sont parvenus à obtenir un matériau dense à 900°C , dont les pertes furent de l’ordre de 2 W/cm^3 à 2 MHz et 33mT . Les meilleurs résultats furent obtenus pour des taux de manganèse importants (1% en masse de Mn_3O_4), n’entraînant cependant qu’une légère diminution des pertes totales, de l’ordre de 10%.

Plus récemment, en 2012, M. Šoka s’est intéressé en détail à la substitution du zinc par le cuivre et le cobalt [Sok]. L’auteur observe l’influence de cette substitution sur la variation en température de leur susceptibilité magnétique de ferrites $\text{Ni}_{0,33}\text{Zn}_{0,67-x}\text{Me}_x$, Me symbolisant l’ion cobalt ou cuivre.

Il a réalisé des mesures de spectrométrie Mössbauer, qui permettent d’analyser les interactions d’échanges des sous-réseaux A-A, B-B, et de superéchanges A-B (voir le Chapitre II, partie 2.1). Il déduit de ses études que c’est la quantité d’ions Fe^{3+} dans la composition du ferrite qui détermine les différents échanges lors de la substitution du zinc des ferrites Ni-Zn par le cuivre et le cobalt. Le taux d’ions Fe^{3+} est également un paramètre de contrôle de la température de curie T_c du matériau.

5. LE ROLE DE LA MICROSTRUCTURE DES FERRITES NI-ZN-CU

Dès 1994, les premières publications sur l’étude des conditions de synthèse des ferrites NiZnCu apparaissent. T. Nakamura et T. Tsutaoka ont étudié un ferrite de composition $\text{Ni}_{0,26}\text{Zn}_{0,52}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$, en s’intéressant à l’influence de la granulométrie des matières premières et des températures de chamottage sur la densification et les propriétés magnétiques [Nak2].

Lorsque le matériau est chamotté à 800°C , puis fritté à 900°C pendant 4h, la densité n’atteint que $4,6 \text{ g/cm}^3$. Cette densification relativement faible s’accompagne de pertes élevées, apparaissant dès les faibles fréquences, visibles par une augmentation rapide de la partie imaginaire du spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence. Il conclut néanmoins que le cuivre aidait bien à la densification à 900°C .

En 1997, un brevet est déposé par des chercheurs du laboratoire de recherche de Philips, dans lequel sont étudiées les variations des pertes totales de ferrites Ni-Zn en fonction de la taille des grains [Zaa]. Les auteurs constatent que les pertes les plus faibles sont obtenues pour des tailles de grains entre comprises $1,3 \mu\text{m}$ et $2,6 \mu\text{m}$.

Ils en concluent que les grains contenus dans cette gamme de taille sont principalement des grains ne possédant qu’un seul domaine magnétique. Ceci n’est cependant pas vérifié pour des tailles de grains très faibles ($< 1,1\mu\text{m}$), pour lesquelles les pertes totales augmentent.

En 2005, il est admis que la granulométrie a un effet direct sur la densification, mais aussi les propriétés magnétiques et les performances des ferrites Ni-Zn-Cu. Avec pour objectif de fritter un ferrite Ni-Zn-Cu à 900°C, J. Töpfer a montré qu’élaborer une poudre de ferrite ayant une grande surface spécifique, donc plus fine, permettait d’ajouter de plus faibles quantités d’oxydes fondant, dans son cas de l’oxyde de bismuth, pour une même densification [Töp].

En effet, grâce à un procédé mieux maîtrisé et des oxydes précurseurs suffisamment fins, il est parvenu à obtenir un matériau dense, de masse volumique égale à 5,15 g/cm³, avec seulement 0,75% de fondant en masse. Si l’ajout de bismuth a permis de gagner en densité lors du frittage à 900°C du ferrite, l’auteur observe des zones de sur-densification, causées par l’apparition de la phase liquide générée par l’oxyde de bismuth, même pour des faibles taux (0,35%). Cette sur-densification, visible sur la Figure 12, s’accompagne d’une augmentation de la perméabilité du matériau, mais détériore ses performances en puissance.

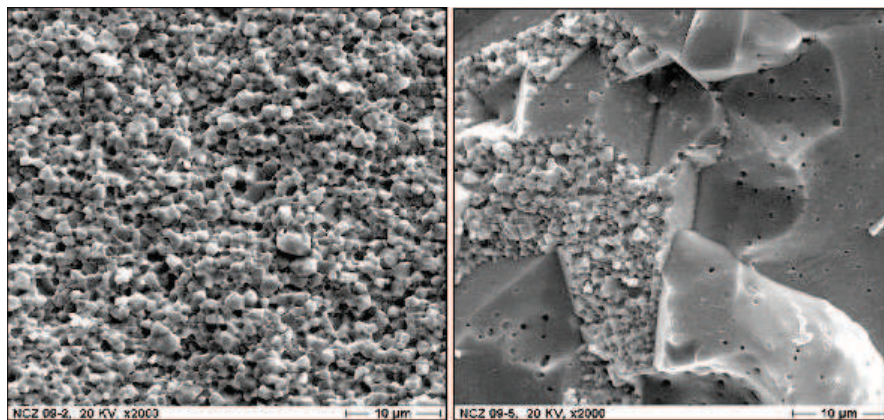


Figure 12 – Microscopie électronique à balayage de ferrites Ni-Zn-Cu frittés à 900°C, sans ajout de Bi₂O₃ (à droite, $\mu_s=600$), et avec 0,35% de Bi₂O₃ (à gauche, $\mu_s=900$) [Töp]

K. Peng a observé, en 2008, le rôle de la microstructure sur la tenue en puissance [Pen]. Grâce à l’ajout d’un oxyde fondant SiO₂ accompagné d’un oxyde inhibiteur MoO₃ à un ferrite Ni-Zn-Cu, il a pu mieux contrôler la croissance des grains pendant le traitement thermique, rendant la microstructure finale plus fine et homogène. Ces résultats se sont accompagnés d’une baisse de moitié des pertes totales en température.

Plus récemment, en 2011, X. Tang s’est intéressé à l’influence de la microstructure de ferrites Ni-Zn, en contrôlant leur traitement thermique [Tan2]. Il s’est focalisé sur l’impact qu’avait la microstructure des échantillons sur le champ coercitif et l’induction à saturation du matériau. Il a constaté que le champ coercitif diminuait lorsque la taille des grains augmentait, et que l’induction à saturation dépendait plus de la densité du matériau que de la taille des grains. Ces mesures, conjuguées à des mesures de coefficient de surtension, ou « facteur de qualité », ont permis de confirmer que pour de meilleures propriétés magnétiques, il était nécessaire d’avoir

un matériau le plus dense possible, mais dont la croissance des grains devait rester la plus limitée possible.

6. LES PERFORMANCES DES FERRITES NI-ZN-CU POUR INTEGRATION DE PUISSANCE

Dans les applications de puissance, le ferrite le plus couramment utilisé est le ferrite Mn-Zn. Sa perméabilité peut s’étendre sur une large gamme, de 1000 à environ 30000. Il est facilement disponible dans le commerce et est très largement utilisé pour une grande partie des applications d’électronique de puissance, fonctionnant à quelques centaines de kilohertz. Ce matériau a donc fait l’objet de nombreux travaux de recherche, et son comportement en fréquence, en puissance et en température a largement été étudié.

Cependant, les ferrites Mn-Zn semblent montrer une fréquence maximale d’utilisation autour de 1 à 2 MHz. En effet, au-delà de ces fréquences, la perméabilité initiale complexe se met à varier. La partie réelle, partie « réactive » de la perméabilité, chute, et la partie imaginaire, représentant les pertes du matériau, se met à augmenter.

Des mesures sur des ferrites Mn-Zn élaborés en laboratoire comparés à des ferrites Mn-Zn du commerce provenant de l’entreprise Ferroxcube, fournisseur mondial important de ferrites, ont été réalisées par Y. Liu en 2008. De ses travaux, il conclut que ces ferrites ne pouvaient être utilisés au-delà de 3 MHz, car les pertes devenaient trop élevées [Liu].

Les ferrites Mn-Zn ne présentent pas qu’un inconvénient au niveau de la fréquence de travail, mais également en termes de procédés de mise en forme. En effet, pour l’intégration de type LTCC, il est nécessaire d’abaisser la température de frittage des ferrites afin de pouvoir les cofritter avec un matériau conducteur, principalement de l’argent.

La température de frittage des ferrites Mn-Zn étant élevée, jusqu’à plus de 1250°C, il est nécessaire pour la diminuer fortement d’ajouter des oxydes fondants, générant une phase vitreuse, en grande quantité. Ceci fut l’objet des travaux de R. Matz, qui parvint à fritter un ferrite Mn-Zn à 900°C, grâce à l’ajout d’un mélange d’oxydes fondants, qu’il nomme BBSZ, contenant les oxydes Bi_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 et ZnO [Mat2].

Les matériaux obtenus montrent de bonnes densités, avec une porosité d’environ 2%, mais l’ajout de cette phase vitreuse a pour effet de dégrader les pertes totales. Il obtient tout de même 350 mW/cm³ à 1 MHz, 30 mT et 100°C.

Pour des fréquences supérieures au mégahertz, les pertes des ferrites Mn-Zn augmentent fortement, de par la faible résistivité de ces matériaux. Les ferrites Ni-Zn, possédant une

résistivité bien supérieure aux ferrites Mn-Zn, s’imposent alors comme une bonne alternative pour ces gammes de fréquence.

L’ajout de dopant n’est pas l’unique paramètre permettant de diminuer la température de frittage des ferrites pour le cofrittage avec l’argent. La microstructure de la céramique peut également avoir une influence sur les performances et les propriétés magnétiques du ferrite.

La huitième conférence internationale sur les ferrites se déroule en 2000 à Kyoto. Au cours de cette conférence apparaissent des articles portant sur les pertes des ferrites Ni-Zn-Cu lorsqu’ils sont soumis à des inductions élevées.

Suite à cette conférence, deux articles présentant des ferrites Ni-Zn-Cu à faibles pertes sont publiés, dans lesquels R. Lebourgeois et al. étudient l’effet du dopage de ces ferrites par le cobalt sur des matériaux de formulation $(\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$ [Leb2][Leb3]. Ils concluent qu’un taux de cobalt entre 0,02 mol et 0,04 mol permet de diminuer sensiblement les pertes à haute fréquence.

L’auteur compare ici les ferrites Ni-Zn-Cu réalisés en laboratoire avec des ferrites Mn-Zn commerciaux, et afin de balayer une large gamme de fréquence et de mesurer les échantillons dans de bonnes conditions, les mesures ont été réalisées à produit « induction x fréquence » constant.

Ainsi, les mesures s’étendent de 1,5 MHz à 500 MHz, à produit $B \times f = 37,5 \text{ MHz.mT}$, pour un ferrite Ni-Zn-Cu dopé au cobalt de perméabilité 150, et un ferrite Mn-Zn commercial de perméabilité égale à 1000. Ces mesures, résumées sur la Figure 13, permettent de rendre compte de la meilleure adaptation des ferrites Ni-Zn-Cu dopés au cobalt pour les hautes fréquences (>1 MHz).

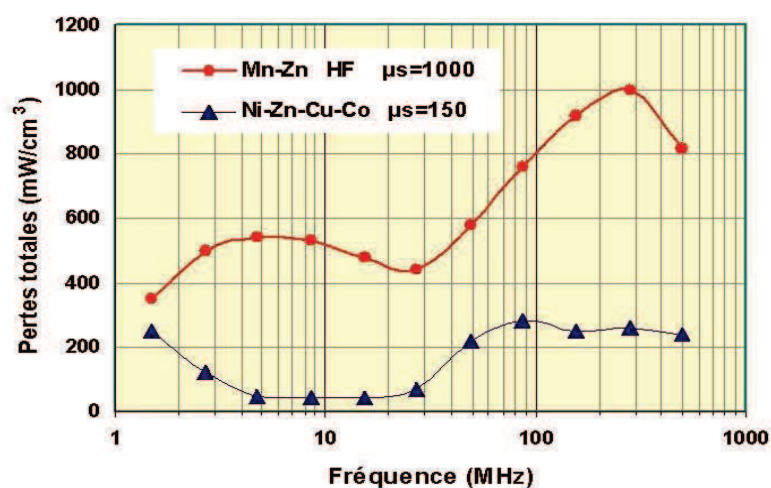


Figure 13 – Comparaison de mesures de pertes totales entre 1,5MHz et 500MHz à produit $B \times f$ constant entre les ferrites Mn-Zn et Ni-Zn-Cu-Co [Leb3]

Cette conférence a également été l’occasion pour T. Yamaguchi de présenter ses travaux sur le cofrittage de bandes de ferrites Ni-Zn-Cu avec un matériau diélectrique [Yam]. L’insertion de bandes de matériau non-magnétique permet en effet d’éviter les fuites magnétiques entre chaque spires du bobinage du composant intégré. Ses travaux se sont focalisés sur l’utilisation d’un ferrite à base de TiO_2 , dans le but de réaliser des inductances et condensateurs cofrittés. Malgré des premiers essais révélant de nombreuses fissures dans l’empilement multicouche, l’auteur est parvenu à obtenir des résultats satisfaisants. En effet, en augmentant le taux de nickel, le coefficient de dilatation thermique du ferrite diminue pour se rapprocher de celui du diélectrique, éliminant une partie des contraintes apparaissant lors du frittage.

7. LE COFRITTAGE POUR INTEGRATION DE PUISSANCE : REALISATIONS ET PERFORMANCES

En 2005, grâce à ses travaux sur la microstructure des ferrites Ni-Zn-Cu avec ajouts d’oxyde de bismuth, J. Töpfer a élaboré des micro-inductances intégrées par cofrittage. L’ajout d’oxyde de bismuth dans les bonnes proportions a permis de cofritter à 900°C des composants multicouches avec des pistes de conducteurs, dans son cas de l’argent ou de l’or.

Des micro-inductances contenant 5 à 10 spires de configuration planaire, de dimensions 2,5mm par 2,5mm, ont été réalisées, montrant des valeurs d’inductances comprises entre 100 μH et 1000 μH . Des exemples de réalisations multicouches sont présentés sur la Figure 14.

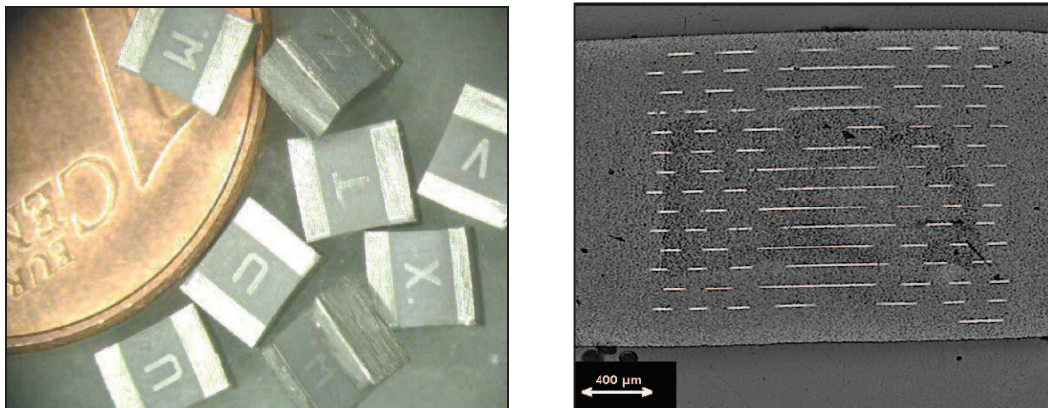


Figure 14 – Exemples de micro-inductances cofrittées et micrographie MEB d’une coupe [Töp]

Cette même année, de nouveaux travaux sur le cofrittage de ferrites avec un matériau diélectrique sont apparus. En effet, M. Hagymasi s’est intéressé au cofrittage de ferrites élaborés en laboratoire avec un matériau diélectrique commercial, le DuPont 951 [Hag].

Comme T. Yamaguchi l’avait constaté lors de la conférence ICF 8 en 2000, ici aussi la différence de coefficient de dilatation thermique des deux matériaux a entraîné de fortes contraintes lors du cofrittage. De plus, les températures de frittage de ces matériaux différaient également.

La plupart des diélectriques commerciaux sont en effet conçus pour être frittés à 850°C pendant 15 min, or les études précédentes ont montré que pour obtenir un ferrite dense dans de telles conditions, il serait nécessaire d’ajouter de trop grandes quantités d’oxydes fondants, dégradant fortement les propriétés magnétiques.

La piste du cofrittage avec un diélectrique n’est cependant pas totalement écartée. En 2008, lors de la 10^{ème} conférence internationale sur les ferrites, ICF 10, S. Wang a présenté ses travaux sur ce type de cofrittage dans l’objectif de réaliser des filtres EMI (Electro-Magnetic Interference) intégrés [Wan]. Il considère pour cela deux matériaux diélectriques, l’un à forte permittivité, à base de BaTiO₃, l’autre à faible permittivité, un mélange CaO-BaO-MgO-ZrO₂-SiO₂. Un accent particulier a été placé sur le procédé d’élaboration, principalement en amont, lors de l’élaboration de la suspension destinée au coulage en bandes.

Cette étape est en effet primordiale, l’écoulement de la bande et le séchage étant des paramètres influant directement sur la tenue de la bande finale lors du frittage. Après optimisation du procédé, notamment sur le taux de dispersant à utiliser ou le taux de charge de la suspension, il est parvenu à cofritter à 900°C des filtres EMI intégrés pour applications à haute fréquence, entre 20 et 60 MHz.

Cette même année, R.T. Hsu s’est également intéressé au cofrittage de ferrites Ni-Zn-Cu avec un diélectrique, cette fois à base d’alumine pure [Hsu3]. Afin d’éviter les problèmes de différences de coefficients de dilatation et de fluage des bandes entraînant leur délamination, problèmes récurrents dans le domaine de l’empilement multicouche céramique, il a réalisé ses frittages sous pression uniaxiale verticale. Il est ainsi parvenu à réaliser des empilements denses (plus de 95% de la densité théorique), frittés à 900°C sous 1,2MPa, comme présenté Figure 15. Il constata également que la pression nécessaire à appliquer pour obtenir une telle densification passait d’environ 1200kPa, pour un frittage à 900°C, à seulement 250 à 450 kPa à 1000°C.

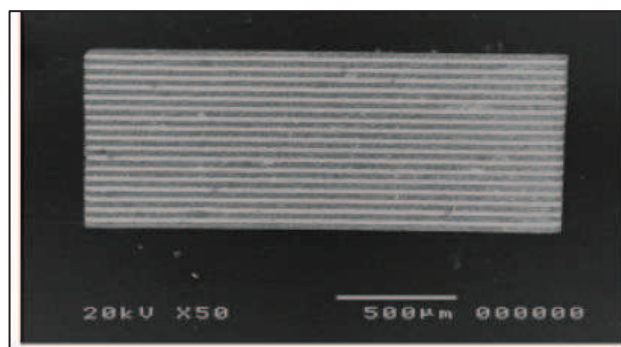


Figure 15 - Micrographie MEB d'un cofrittage de ferrite Ni-Zn-Cu avec Al₂O₃

En introduction à cet état de l’art, nous rappelons le contexte dans lequel s’inscrivent ces travaux de thèse. L’objectif d’intégrer les fonctions passives dans le substrat des cartes électroniques telles que les alimentations à découpage est apparu en 2008.

Lors de sa thèse à l’université de Virginia State, M. Lim a constaté que le dépôt de pistes d’argent sur les couches de ferrites était la plupart du temps de trop faible épaisseur, occasionnant des coupures de conduction lors du cofrittage de l’empilement [Lim]. De plus, une couche de laque d’argent est typiquement de l’ordre de 10 à 20 μm , rendant le passage de forts courants difficile.

Une solution apportée par M. Lim est de creuser les bandes de ferrites crues dans la forme de la spire de bobinage désirée, afin de remplir par la suite la partie creuse de conducteur, comme représenté sur la Figure 16. Ceci permet d’obtenir un bobinage intégré de 400 μm d’épaisseur, pour quelques millimètres de large. En répétant cette opération 5 à 6 fois, il a pu réaliser un substrat en ferrite multicouche intégrant une fonction inductive.

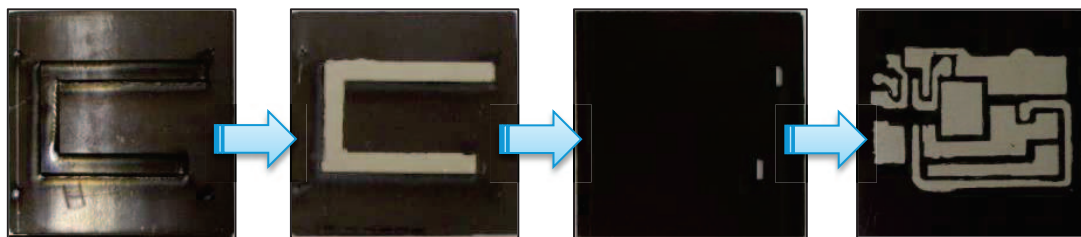


Figure 16 – Etapes du procédé d’intégration de fonction passive dans un substrat multicouche cofritté aux couches creusées [Lim]

En apposant des pistes d’argent et en implantant les composants actifs sur ce substrat, elle a pu réaliser une maquette de convertisseur, représentée sur la Figure 17, dont le rendement final fut de 87% à 1,3MHz, pour une tension d’entrée de 5V, une tension de sortie de 2V, et un courant de sortie de 2A.

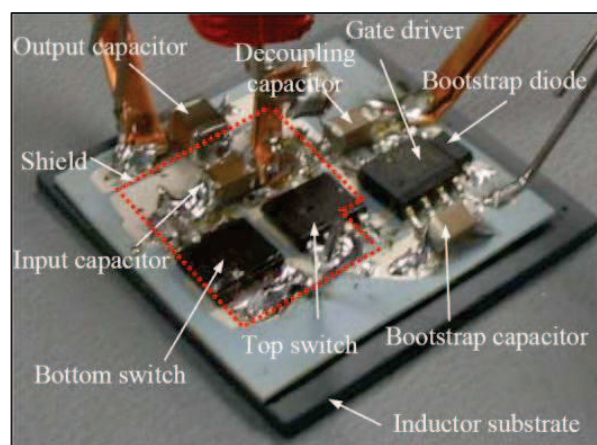


Figure 17 – Prototype de convertisseur réalisé sur substrat cofritté [Lim]

En 2010, A. Lucas s’intéresse également à l’intégration de ferrites de puissance, dans le domaine des radiofréquences. Dans l’objectif d’optimiser le matériau magnétique utilisé dans les transformateurs large bande (30 MHz – 600 MHz), il s’intéresse à l’optimisation de la composition des ferrites Ni-Zn-Cu-Co pour une application à haute fréquence, mais également à haute température [Luc]. En effet, dans une utilisation en électronique de puissance, les fortes densités de puissance transmises élèvent les températures de fonctionnement, souvent au-dessus de 100°C. Il est donc nécessaire d’optimiser les matériaux magnétiques utilisés en prenant en compte les contraintes, aussi bien en termes de fréquence, de puissance, que de température ou de contraintes mécaniques. Il a également élaboré des prototypes de micro-inductances et de micro-transformateurs en utilisant la technologie LTCC, et des compositions de ferrites Ni-Zn-Cu-Co optimales réalisées en laboratoire, comme présentées sur la Figure 18.

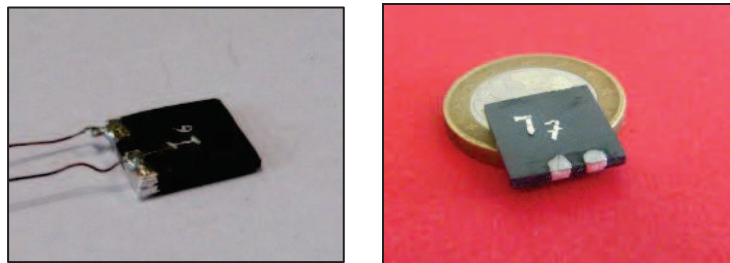


Figure 18 – Réalisations de micro-inductances (à gauche) et de micro-transformateurs (à droite) via LTCC multicouche [Luc]

L’auteur fait état de bonnes performances en puissance de ses matériaux. En ajoutant jusqu’à 0,4% en masse d’oxyde de bismuth et grâce à une bonne maîtrise du procédé et de la microstructure des oxydes précurseurs, il a densifié un ferrite Ni-Zn-Cu-Co à 880°C, au lieu des 935°C nécessaires sans bismuth. Les performances n’en sont que peu affectées, cette diminution de la température de frittage n’a en effet entraîné qu’une augmentation de 280 mW/cm³ à 330 mW/cm³ à 80°C, 1,5 MHz et 25 mT, soit 17%, comme présenté sur la Figure 19.

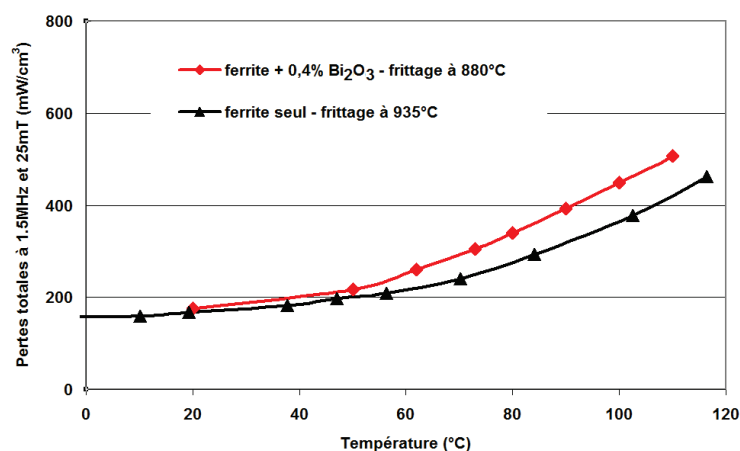


Figure 19 – Pertes totales à 1,5MHz et 25mT en fonction de la température pour un ferrite fritté sans ajout à 935°C et un ferrite fritté à 880°C avec 0,4% de Bi₂O₃ [Luc]

Les résultats sur des inductances et transformateurs simples cofrittés sont prometteurs, avec par exemple un coefficient de couplage électromagnétique de 97% pour le meilleur transformateur, mais la mauvaise compatibilité thermique des matériaux diélectriques du commerce et de ces ferrites Ni-Zn-Cu entraîne de trop fortes contraintes et des fissurations et délaminations apparaissent sur la plupart des structures réalisées. De plus, il n'existe pas de diélectrique commercial adapté aux applications radiofréquence, leur constante diélectrique étant trop élevée.

En 2010, K. Zehani se penche sur un procédé de mise en forme particulier, le Spark Plasma Sintering (SPS) ou « frittage flash » [Zeh]. Ce procédé, développé au début des années 60, permet de fritter des matériaux, notamment des céramiques, bien plus rapidement que le frittage conventionnel en four à haute température standard.

La poudre de ferrite, préalablement synthétisée par chamottage ou non, n'est ici pas pressée en amont, mais directement introduite dans un moule en graphite soumis à une pression uniaxiale pouvant atteindre 200MPa. La source de chaleur n'est ici pas externe : un courant électrique passe au travers du moule de la presse, puis dans l'échantillon. Le principe de fonctionnement est décrit sur la Figure 20.

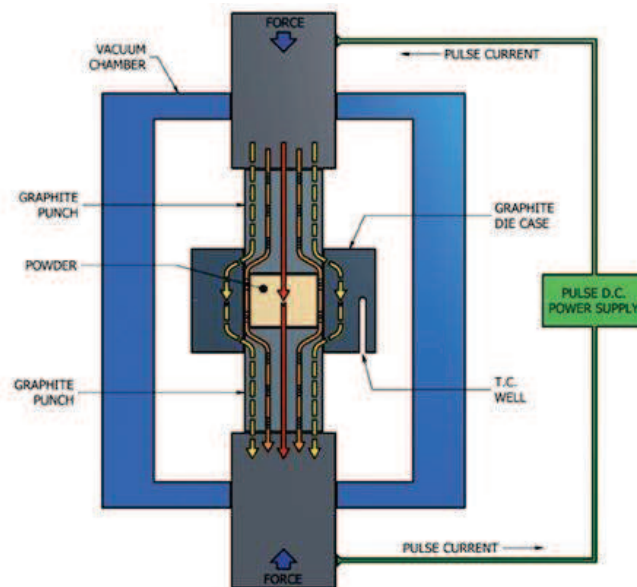


Figure 20 – Schéma de principe du procédé de frittage par SPS [Zeh]

De telles conditions permettent d'atteindre des vitesses de montée en température de 200°C par minute dans le cas de céramiques isolantes, jusqu'à 600°C par minute dans le cas de matériaux conducteurs, supérieures à celles du frittage conventionnel, rarement supérieures à 200°C par heure. De plus, un pallier de seulement 5 minutes à 800°C est suffisant pour obtenir des matériaux denses.

Grâce à ce procédé, K. Zehani est parvenu à réaliser des modèles simples d’inductances et de transformateurs sous forme de pastilles contenant un bobinage de cuivre en spirale. Les températures de frittage étant plus faibles que dans le cas d’un frittage conventionnel, les problèmes de diffusion du métal dans le ferrite n’apparaissent pas, et dans le cas de l’élaboration de transformateurs, les deux bobinages spirales étant séparés par un diélectrique, les contraintes thermomécaniques entre le diélectrique et le ferrite sont moindres.

Cependant, la pression appliquée et la rapide montée en température occasionnent des contraintes mécaniques, déformant les spires et générant des microfissures, dans lesquelles le conducteur s’introduit, pouvant générer un court-circuit entre des spires. Le SPS adapté à l’intégration de composants passifs est une méthode prometteuse d’un point de vue technologique, mais une meilleure maîtrise du procédé est nécessaire, notamment de l’atmosphère de frittage qui reste actuellement réductrice.

En 2011, à nouveau au sein de l’université de Virginia State, Q. Li s’intéresse à l’intégration de composants au sein de convertisseurs DC/DC « point de charge » (POL), que l’on trouve de nos jours dans tout régulateur de tension de microprocesseur [Li].

Dans ce domaine d’application, tout comme dans celui des alimentations à découpage qui nous intéresse, les composants fonctionnent à haute fréquence, typiquement quelques mégahertz, pour des densités de puissance qui ne cessent d’augmenter. De plus, la problématique de la miniaturisation rend l’intégration des fonctions passives, qui occupent une place importante des cartes électroniques, obligatoire.

En intégrant les fonctions passives par LTCC dans un substrat céramique, s’inspirant des travaux de M. Lim du même laboratoire, deux ans plus tôt, en connectant les composants actifs en surface et en améliorant le design pour optimiser le flux magnétique et la taille du convertisseur final, Q. Li a réalisé un POL fonctionnant à 1.5 MHz, 5 V d’entrée pour 2 V de sortie, à 40 A, fonctionnant avec une densité de puissance d’environ 42 W/cm³. Ces résultats représentant une amélioration d’un facteur 7 en comparaison aux convertisseurs POL existants dans le commerce pour un même niveau de courant.

Cette même année, F. Liu développe des micro-inductances RF de type planaire, à base de ferrites Ni-Zn-Cu. Sur un substrat silicium recouvert de silice, il dépose un film mince de ferrite Ni-Zn-Cu, afin de réaliser son substrat. Les spires et les points de test sont enfin déposés par électrodéposition sur le substrat, comme présenté sur la Figure 21 :

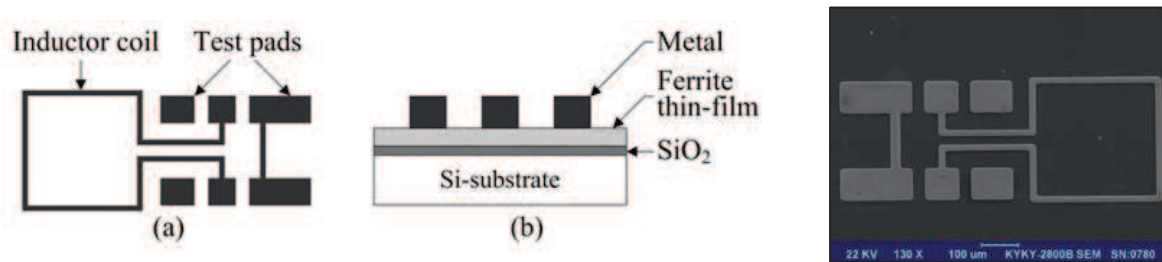


Figure 21 – Schéma de principe et micrographie d’une micro-inductance RF

La micro-inductance ainsi réalisée montre une amélioration du facteur de qualité du composant avec le film de ferrite par rapport à la même géométrie sans ferrite. Si l’ajout de ferrite augmente la valeur de l’inductance, le facteur de qualité est amélioré de 8,4% à 1 GHz et de 3,6% à 2 GHz, mais commence à diminuer à une fréquence plus basse que celle de l’inductance sans ferrite.

De ce fait, à partir de 2.5GHz, il est inférieur à celui de la référence sans ferrite. L’auteur conclut néanmoins que l’augmentation de l’inductance et du facteur de qualité (ou coefficient de surtension), peut permettre une réduction significative de la taille du composant.

Les ferrites Ni-Zn-Cu et leur intégration en électronique de puissance a donc été l’objet de nombreux travaux de recherche, particulièrement du début des années 90 à nos jours. Des réponses ont été apportées à de nombreux problèmes, notamment de compatibilité physico-chimique et thermique. Cependant il demeure des voies d’amélioration des performances de ces ferrites et certains phénomènes physiques se déroulant lors de l’utilisation de ces matériaux en puissance et à haute fréquence n’ont été que peu abordés.

Cette thèse s’inscrit dans la continuité des études réalisées et s’intéresse donc à l’amélioration des propriétés magnétiques et des performances des ferrites Ni-Zn-Cu, grâce à différents ajouts (Co_3O_4 , Bi_2O_3), et une bonne maîtrise de leur procédé d’élaboration. Dans l’optique d’une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant lors du frittage de ces ferrites, mais également lors de leur utilisation en fréquence et en puissance, plusieurs études ont été réalisées et sont détaillées dans les Chapitres IV et V de ce mémoire.

Les deux chapitres suivants rappellent les différentes propriétés physico-chimiques et électromagnétiques des ferrites Ni-Zn-Cu, ainsi que les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées dans au long de ce mémoire.

CHAPITRE II – GENERALITES SUR LES FERRITES NI-ZN

Les ferrites sont des matériaux ferrimagnétiques à base d'oxyde de fer. Ils peuvent être divisés, selon leur structure cristallographique, en trois familles principales, les hexaferrites, les ferrites type « grenat », et les ferrites qui nous intéressent dans ce travail de thèse, les ferrites spinelles. Les hexaferrites sont considérés comme des ferrites dits « durs », à l'inverse des ferrites grenats et spinelles, qui sont des ferrites « doux ».

Les hexaferrites tirent leur nom de leur structure cristallographique, hexagonale. Cette structure entraîne une anisotropie axiale très importante, donnant un caractère magnétiquement « dur » aux hexaferrites. Ils sont donc principalement utilisés comme aimants permanents, de par leurs champs coercitifs très élevés.

Les ferrites grenat possèdent, quant à eux, une structure cubique de même type que le grenat $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Ils sont, contrairement aux hexaferrites, magnétiquement doux, et utilisés dans le domaine des hyperfréquences de par leur faible largeur de raie de résonance gyromagnétique. Ils sont utilisés largement dans les circulateurs et isolateurs.

Enfin, les ferrites spinelles disposent d'une structure cristallographique de type cubique face centrée, similaire au spinelle MgAl_2O_4 . Leur gamme de fréquence est comprise entre 10kHz et 1GHz, et ils peuvent être divisés en deux familles principales, suivant le domaine de fréquence dans lequel on veut travailler. A basse fréquence (de 10 kHz à 1 MHz), les ferrites spinelles utilisés sont les Mn-Zn, de formule $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. A plus haute fréquence (supérieures à 1 MHz), l'utilisation de ferrites Ni-Zn est privilégiée.

Leur formule est $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et c'est autour de cette famille en particulier que ce chapitre va s'orienter, en commençant par un récapitulatif détaillé des ferrites Ni-Zn, de leur composition chimique, de leur structure et de leurs propriétés.

1. COMPOSITION CHIMIQUE ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES FERRITES SPINELLES

La formule chimique des ferrites spinelles est MeFe_2O_4 , où Me représente un cation divalent. Dans le cas de ferrites dits « mixtes », Me représente plusieurs ions. Ces ions appartiennent généralement aux métaux de transition : Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} . Dans le cas de ferrites mixtes, l'ensemble des ions représenté par Me doit posséder une valence moyenne de 2+, comme par exemple pour le ferrite de lithium : $(\text{Li}^+)_{0,5}(\text{Fe}^{3+})_{2,5}\text{O}_4$.

La maille cristallographique de la structure spinelle, découverte en 1915 indépendamment par W.H. Bragg et S. Nishikawa, et ses différents sites cristallographiques sont présentés sur la Figure 22.

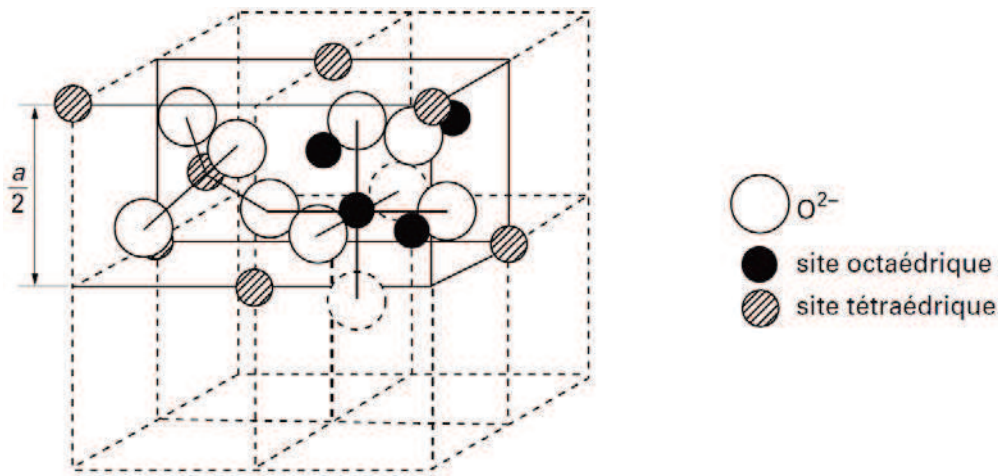


Figure 22 – Maille cristalline de la structure spinelle

Les ions O^{2-} , possédant le rayon ionique le plus important de la structure spinelle ($1,32\text{\AA}$), forment un réseau cubique à faces centrées, qui fait apparaître des sites tétraédriques (ou sites A) et octaédriques (ou sites B), dans lesquels viennent se placer les ions métalliques. Les rayons des sphères trouvant place dans les sites interstitiels des deux types sont donnés par les expressions :

$$r_{\text{tétra}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_0$$

$$r_{\text{octa}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} - R_0$$

Où R_0 désigne le rayon de l'ion d'oxygène, égal à $1,32\text{\AA}$, et a le paramètre de maille. Le Tableau 1 donne quelques exemples de rayons ioniques des éléments les plus souvent rencontrés, suivant leur coordinence.

Ion	Coordinence	Rayon ionique (nm)	Ion	Coordinence	Rayon ionique (nm)
Co^{2+}	IV	0,058	Fe^{2+}	VI	0,063
	VI	0,075		IV	0,078
Co^{3+}	VI	0,061	Fe^{3+}	VI	0,049
Cu^{2+}	IV	0,057		IV	0,065
	VI	0,073	Ni^{2+}	IV	0,055
Mn^{2+}	IV	0,066		VI	0,069
	VI	0,083	Zn^{2+}	IV	0,060
Mn^{3+}	VI	0,065		VI	0,074

Tableau 1 – Rayon ionique d'ions métalliques courants des ferrites spinelles en fonction de leur coordination [Leb4]

Sur l'ensemble des sites A et B, tous ne sont pas occupés par un ion métallique. Ils sont seulement présents dans 8 sites tétraédriques sur les 64 que compose la maille, et 16 sites octaédriques sur 32. Sachant également que la maille élémentaire contient 8 motifs MeFe_2O_4 , cela nous permet de réécrire, en symbolisant les ions en site A par des parenthèses, et ceux en site B par des crochets, la formule générale de la maille spinelle : $(\text{Me}_8)[\text{Me}_{16}]\text{O}_{32}$. Le paramètre de maille des principaux ferrites de structure spinelle varie de 0,83nm à 0,85nm, et la masse volumique théorique de ces ferrites s'obtient par la relation :

$$\rho_{\text{théorique}} = \frac{8 \times M}{N_a \times a^3}$$

Les différentes propriétés, notamment magnétiques, vont dépendre non seulement des ions métalliques présents, mais aussi de la façon dont ils sont répartis dans les sites interstitiels, qui dépend de la structure électronique de l'ion. On observe alors deux types de structures spinelles, la structure dite « normale », et la structure « inverse ».

Dans le cas de la structure normale, les ions divalents sont placés en sites tétraédriques, et les ions trivalents en sites octaédriques, selon la formule $(\text{Me}^{2+})_{\text{tétra}}[\text{Me}^{3+}]_{\text{octa}}\text{O}_4$. C'est le cas du ferrite de zinc, $(\text{Zn}_8)_{\text{tétra}}[\text{Fe}_{16}]_{\text{octa}}\text{O}_{32}$, ou du spinelle MgAl_2O_4 .

La structure inverse est paradoxalement celle qui semble la plus logique et naturelle. En effet, dans celle-ci, les ions divalents sont en sites octaédriques, alors que les ions trivalents sont répartis équitablement entre les sites A et B (respectivement tétraédriques et octaédriques), et les ions divalents, aux rayons ioniques plus importants que les ions trivalents, se retrouvent dans les sites octaédriques, qui sont précisément ceux représentant le plus grand « espace libre ».

Un exemple répandu est le ferrite de nickel, NiFe_2O_4 , soit $(\text{Fe}_8)_{\text{tétra}}[\text{Ni}_8\text{Fe}_8]_{\text{octa}}\text{O}_4$. La majorité des ferrites de type spinelle utilisés dans les applications électriques présente une structure proche du type de la structure inverse.

Ces ferrites représentent les deux structures extrêmes, et il est possible de trouver des ferrites spinelles possédant des structures intermédiaires. Pour rendre compte de cette répartition, on écrit alors la formule générale :



On remarque alors qu'on obtient la structure normale lorsque le facteur $\delta=1$, et inverse lorsque $\delta=0$. Le coefficient δ est donc compris entre 0 et 1, et dépend, en plus des ions présents, des traitements thermiques appliqués au matériau lors de la préparation.

Dans le cas de la structure inverse, on trouve autant de Fe^{3+} en sites tétraédriques qu'en sites octaédriques. C'est alors l'ion divalent qui détermine l'aimantation du ferrite. Dans certains cas, l'aimantation résultante peut être nulle. C'est le cas des ferrites de zinc et de cadmium, dont la structure est normale.

Cependant, au sein d'un ferrite où le zinc ou le cadmium serait associé à un autre ion métallique, cette fois ci porteur de moment magnétique, l'aimantation résultante n'est plus nulle, et elle peut même être contrôlée, ainsi que toutes les propriétés magnétiques qui en découlent, en influant sur le rapport « ions magnétiques / ions amagnétiques ».

C'est pour cela que les ferrites doux de structure spinelle les plus performants pour applications électriques sont ces ferrites mixtes, et notamment les ferrites de manganèse-zinc $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et les ferrites de nickel-zinc $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

L'étude cristallographique de ces matériaux céramiques en laboratoire est principalement faite par diffraction des rayons X. Cette méthode permet de déterminer la phase cristalline du matériau, ainsi que le paramètre de maille a . Un exemple type de spectre obtenu par diffraction des rayons X d'un ferrite Ni-Zn-Cu type réalisé en laboratoire est représenté Figure 23.

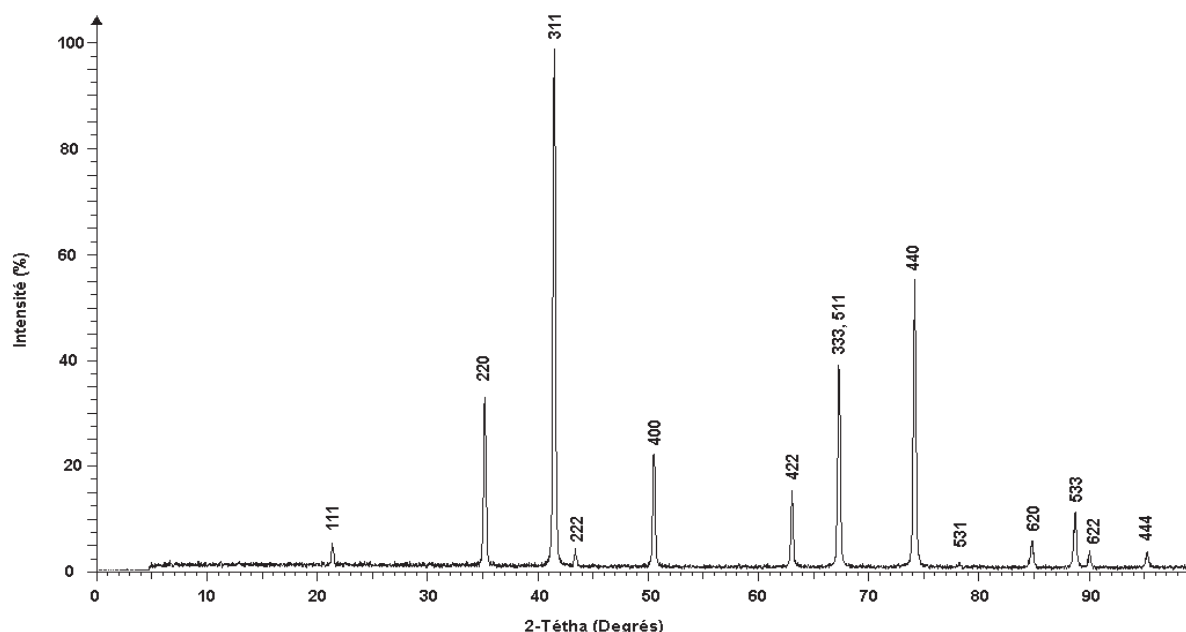


Figure 23 – Spectre de diffraction des rayons X d'un ferrite Ni-Zn-Cu [Luc]

Les ions métalliques présents dans les ferrites spinelles ont par ailleurs des facteurs de diffusion trop proches pour être dissociés, rendant imprécise la détermination de la distribution des ions

dans les sites interstitiels, et donc du degré d'inversion. La distribution des ions métalliques est alors déterminée par diffraction de neutrons.

On peut alors, à l'aide des deux méthodes citées précédemment, obtenir à la fois le paramètre de maille et la masse volumique calculée par diffraction des rayons X, et la distribution des ions métalliques dans certains ferrites simples. J. Smit et H.P.J. Wijn ont réuni ces différentes caractéristiques pour plusieurs ferrites simples, dont les résultats sont réunis dans le Tableau 2 :

Ferrite	Distribution des ions	δ	a (Å)	M (g/mol)	ρ_x (g/cm ³)
Fe₃O₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ Fe ³⁺]	$\delta = 0$	8,39	231,6	5,24
CoFe₂O₄	Fe ³⁺ [Co ²⁺ Fe ³⁺]	$\delta = 0$	8,38	234,6	5,29
NiFe₂O₄	Fe ³⁺ [Ni ²⁺ Fe ³⁺]	$\delta = 0$	8,34	234,4	5,38
ZnFe₂O₄	Zn ²⁺ [Fe ³⁺]	$\delta = 1$	8,44	241,1	5,33
MnFe₂O₄	Fe ³⁺ _{0,2} Mn ²⁺ _{0,8} [Mn ²⁺ _{0,2} Fe ³⁺ _{1,8}]	$\delta = 0,8$	8,50	230,6	5,00
CuFe₂O₄	Fe ³⁺ [Cu ²⁺ Fe ³⁺]	$\delta = 0$	8,22	239,2	5,35
MgFe₂O₄	Fe ³⁺ _{0,9} Mg ²⁺ _{0,1} [Mg ²⁺ _{0,9} Fe ³⁺ _{1,1}]	$\delta = 0,1$	8,36	200	4,52

Tableau 2 – Distribution des ions, degré d'inversion δ , paramètre de maille a , masse molaire M et densité ρ_x de ferrites simples [Smi]

J. Smit et H.P.J. Wijn expliquent que les paramètres cristallins des ferrites mixtes s'obtiennent généralement avec une bonne approximation par une interpolation linéaire des paramètres de maille des ferrites simples dont ils se composent [Smi].

En effet, C. Guillaud a pu calculer, via diffraction des rayons X, le paramètre de maille pour des ferrites mixtes de nickel et de zinc en fonction de la distribution des ions métalliques, soit du rapport Ni/Zn dans la formulation [Gui]. Ses résultats sont représentés Figure 24.

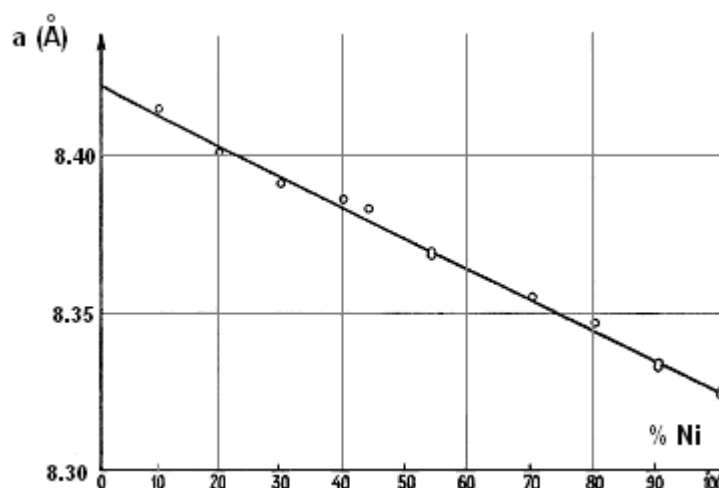


Figure 24 – Evolution du paramètre de maille (en Å) du ferrite $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ en fonction de x

Le cas du ferrite mixte Ni-Zn-Cu est quant à lui plus complexe. En effet, la structure du ferrite de cuivre dépend du processus de synthèse. Le ferrite de cuivre, de structure cubique à haute température, présente une déformation tétragonale au-dessous de 760°C [Pri].

Ceci est dû à un effet Jahn-Teller. L'ion Cu^{2+} dans son état fondamental est de configuration d^9 et possède des niveaux d'énergie dégénérés. Les deux orbitales du niveau E_g étant dégénérées, et le niveau E_g possédant trois électrons dont deux sont appariés, l'électron célibataire peut se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales.

Cette configuration étant instable à basse température dans un champ cristallin cubique, le réseau va se déformer vers une configuration tétragonale pour tendre vers un état plus stable, levant ainsi la dégénérescence de l'ion.

Les ferrites mixtes à base de cuivre, quant à eux, comme le ferrite cuivre-zinc, conservent leur structure cubique, même refroidis lentement, jusqu'à des taux élevés de cuivre. Par exemple, H. Ohnishi a montré que le ferrite mixte $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ devenait tétragonal pour un taux supérieur à 0,95 [Ohn].

La configuration entraîne par ailleurs une configuration inverse dans la répartition des ions métalliques dans le ferrite. J. Ageron a confirmé, par diffraction de neutrons sur les poudres de ferrite Ni-Zn-Cu, que les ions nickel restaient en sites octaédriques tandis que les ions zinc se placent très majoritairement sur les sites tétraédriques [Age]. Ses résultats semblent indiquer que les ions cuivre sont répartis équitablement sur les deux sites, cependant dans le cas de ferrites mixtes Ni-Zn-Cu avec 0,20mol de cuivre, les résultats sont plus difficiles à interpréter. En effet, les études en fonction de la température ont montré que la présence du cuivre modifiait l'intensité de certaines raies de diffraction à basse température.

A. Lucas remarque que ce résultat ne serait pas cohérent avec le calcul réalisé en extrapolant la valeur d'aimantation à saturation à 0K, et que pour obtenir les bonnes valeurs d'aimantation, il est nécessaire de se placer dans une configuration où tous les ions cuivres sont en sites octaédriques, ce qui semble être une hypothèse plus probable [Luc].

2. PROPRIETES MAGNETIQUES

Les ferrites sont des matériaux ferrimagnétiques. La théorie du ferrimagnétisme a été établie par L. Néel en 1948 et permet de décrire les principales propriétés magnétiques, détaillées dans les paragraphes suivants [Née].

2.1. STRUCTURE MAGNETIQUE

Les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle forment deux sous-réseaux occupés par des atomes magnétiques en nombres différents. Or, dans la structure spinelle, les ions métalliques sont séparés par des ions oxygènes paramagnétiques, il n'y a donc pas d'échange directs entre les deux réseaux, on parle alors de superéchange, notion introduite pour la première fois en 1934 [Kra]. Le couplage est alors réalisé par l'intermédiaire des électrons des ions O^{2-} . En effet, l'ion O^{2-} possède la configuration électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. Ses orbitales 2p, dans la structure spinelle, sont dirigées vers deux ions magnétiques voisins, M_1 et M_2 , métaux de transition à la couche 3d incomplète.

Tant que les électrons de l'orbitale p restent couplés, il ne peut y avoir d'interaction avec les ions magnétiques voisins. H.A. Kramers propose qu'un électron d'orbitale p de l'oxygène passe sur les couches incomplètes de l'ion M_1 . Il reste donc un électron célibataire sur les orbitales p de l'oxygène, qui interagit alors avec l'ion magnétique M_2 , générant ainsi le couplage M_1 - M_2 . Ce couplage est antiparallèle, car si on suppose que l'ion magnétique M_1 possède un spin « $+1/2$ », il interagira préférentiellement avec le spin « $-1/2$ » d'un électron p de l'ion oxygène. Le principe de Pauli implique que l'ion restant aura un spin de « $+1/2$ ». En interagissant avec l'ion M_2 , si cet ion possède un spin « $+1/2$ », on se trouve dans une configuration instable. Le couplage via l'ion oxygène impose donc à l'ion M_2 d'avoir un spin « $-1/2$ », traduisant l'antiparallélisme du couplage avec l'ion M_1 .

L. Néel postula, dans sa théorie du ferrimagnétisme, une énergie d'échange négative, ce qui correspond à un couplage antiparallèle des deux sous-réseaux. Ce postulat fut par la suite confirmé expérimentalement par diffraction de neutrons sur de nombreux ferrites. En effet, au début des années 1950, plusieurs chercheurs l'ont démontré dans le cas de la magnétite Fe_3O_4 [], des ferrites de zinc et de nickel [Has], et du ferrite de magnésium $MgFe_2O_4$ [Bac].

L'amplitude de l'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux dépend de la distance entre les ions métalliques que nous appellerons A en sites tétraédriques, et les ions B en sites octaédriques, ainsi que de l'angle formé entre ces ions et l'oxygène O. La Figure 25 montre les angles et les distances possibles entre les différentes paires d'ions dans la structure spinelle.

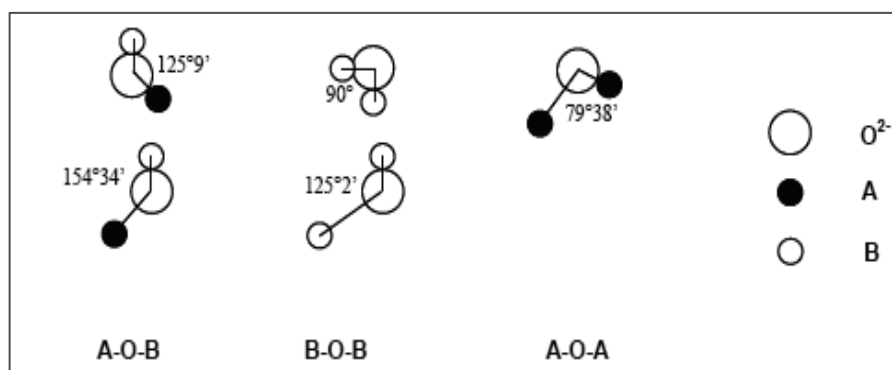


Figure 25 - Angles entre les ions de la structure spinelle en fonction de leur site cristallographique, tétraédrique (A) ou octaédrique (B).

L'interaction d'échange est plus forte à mesure que l'angle tend vers 180°, et que la distance entre les atomes diminue. La Figure 25 nous permet donc de remarquer que l'interaction prépondérante est celle de type A-O-B.

2.2. AIMANTATION A SATURATION

2.2.1. DEFINITION ET EXEMPLES

L'aimantation à saturation à 0 K de ces ferrites est égale à la différence entre les aimantations des deux sous-réseaux A et B, et celles-ci sont dépendantes des éléments présents, ainsi que de leur moment magnétique. Le moment magnétique est égal à $n_B \cdot \mu_B$, où μ_B est le magnéton de Bohr égal à $0,927 \cdot 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ (n_B est le nombre de magnétons de Bohr).

Le Tableau 3 regroupe les configurations électroniques et le nombre de magnétons de Bohr de quelques métaux de transitions rencontrés dans les spinelles :

	Mn³⁺	Mn²⁺	Fe³⁺	Fe²⁺	Co²⁺	Ni²⁺	Cu²⁺	Zn²⁺
Configuration électronique	d ⁴	d ⁵	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
n_B	4	5	5	4	3	2	1	0

Tableau 3 – Configuration électronique et nombre de magnétons de Bohr de certains ions de métaux de transition [Smi]

En prenant l'exemple d'un ferrite inverse ($\delta=0$), où l'ion métallique porte un moment magnétique $n_B \cdot \mu_B$, le moment magnétique à saturation à 0K est donné par :

$$m = [(5 + n_B) \cdot \mu_B]^{octa} - (5 \cdot \mu_B)^{tétra} \Rightarrow m = n_B \cdot \mu_B$$

Le moment résultant est donc bien égal à $n_B \cdot \mu_B$, les moments magnétiques des ions Fe^{3+} s'annulant. Comme le moment magnétique du ferrite est directement proportionnel à celui de l'ion divalent, c'est le ferrite MnFe_2O_4 qui présente le plus fort moment magnétique, $5\mu_B$. Le moment magnétique des ferrites décroît selon le n_B des ions métalliques présents jusqu'à devenir nul dans le cas du ferrite de zinc.

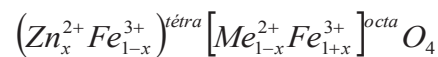
Cependant il existe un écart entre les valeurs théoriques des moments magnétiques et leurs valeurs expérimentales. En effet, l'alignement des deux sous-réseaux peut ne pas être rigoureusement antiparallèle. De plus, la répartition des ions métalliques dans les sites interstitiels dépend du traitement thermique réalisé, surtout au stade du refroidissement.

Il est tout de même possible de relier le nombre de magnétons de Bohr et l'aimantation à saturation à 0K via la formule :

$$M_s = \frac{8 \cdot n_B \cdot \mu_B}{a^3} = \frac{n_B \cdot \mu_B \cdot \rho \cdot N_a}{M}$$

Avec M_s l'aimantation à saturation (Tesla) ρ la masse volumique (g/cm³)
 a le paramètre de maille (m) M la masse molaire (g/mol)
 μ_B le magnéton de Bohr N_a le nombre d'Avogadro

Un raisonnement similaire peut être utilisé pour l'étude des ferrites mixtes. Le cas du zinc est intéressant, car bien que les ions Zn²⁺ ne soient pas magnétiques, la substitution des ions métalliques Me²⁺ du ferrite par des ions Zn²⁺ permet d'augmenter son aimantation. En effet, nous avons vu que les ions Zn²⁺ se plaçaient préférentiellement sur les sites tétraédriques [Has]. Lorsque l'on place les ions Me²⁺ en position octaédrique, la formule du ferrite mixte de zinc s'écrit alors :



L'aimantation à saturation est donc égale à :

$$M = [(1-x)n_B \cdot \mu_B + (1+x)5\mu_B]^{octa} - ((1-x)5\mu_B)^{tétra}$$

$$M = \{(10-n_B)x + n\} \cdot \mu_B$$

L'aimantation augmente donc théoriquement de façon linéaire avec le taux molaire de zinc, x dans la formule, pour tendre vers 10 μ_B pour x=1. Or C. Guillaud remarque qu'en pratique, pour des ferrites Ni-Zn, Mn-Zn et Co-Zn, le résultat est tout autre. En effet, si pour les faibles taux de zinc les ferrites mixtes de zinc $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, la variation est effectivement linéaire, et semble bien converger vers 10 μ_B à x=1, pour les taux de zinc plus élevés, cette loi n'est plus vérifiée. Il y a un changement de pente, puis une chute pour les forts taux de zinc. Ceci s'explique par l'apparition d'une configuration triangulaire dite de Yafet-Kittel, dans laquelle le réseau B se divise en deux sous-réseaux, B₁ et B₂, de même aimantation mais pas de même direction [Yaf]. Les ions Fe³⁺ dans les sites A ne sont alors plus suffisamment nombreux pour assurer un couplage antiparallèle avec le réseau B entier. Il y a donc apparition d'interactions de type B-B, qui devient prépondérante. Cet arrangement triangulaire a été observé par diffraction de neutrons par N.S. Satya Murthy et al. en 1969 [Sat]. La Figure 26 rassemble les résultats de C. Guillaud, ainsi que ceux des ferrites Fe-Zn, Mg-Zn et Li-Fe-Zn.

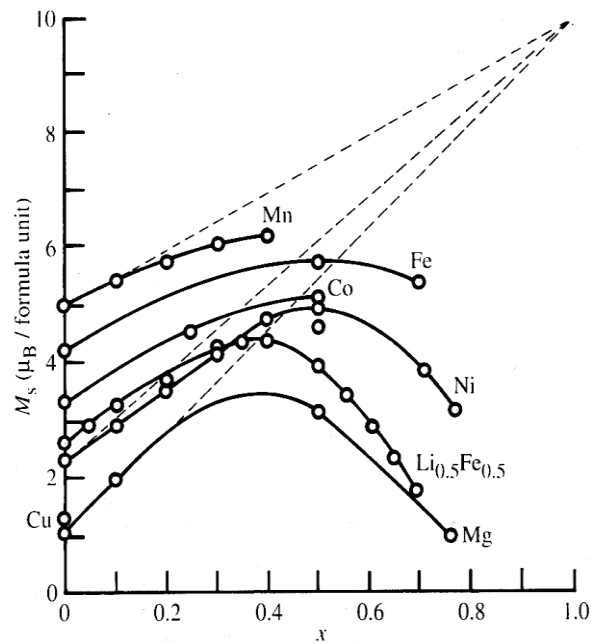


Figure 26 - Variation du moment magnétique pas formule de ferrites mixtes $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ en fonction du taux de zinc x [Gor][Val]

Pour un taux de zinc supérieur à 0,8 il n'existe plus aucun couplage entre les deux sous-réseaux A et B. Les interactions prépondérantes sont alors exclusivement de type A-A et B-B. Le ferrite est alors paramagnétique à température ambiante [Smi]. Ces résultats ont été confirmés plus récemment sur un ferrite Ni-Zn-Cu-Co par J. Ageron, dont l'aimantation en fonction du taux de zinc est présenté sur la Figure 27.

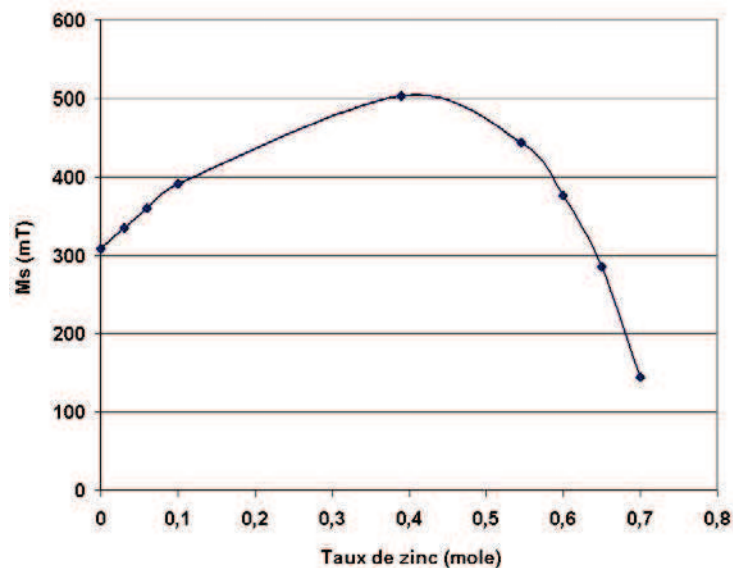


Figure 27 - Variation de l'aimantation à saturation de ferrites $Ni_{0.779-x}Zn_xCu_{0.20}Co_{0.021}Fe_{2-\delta}O_{4-\gamma}$ en fonction du taux de zinc [Age]

2.2.2. AIMANTATION A SATURATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La variation de l'aimantation en température dépend des variations de chacun des deux sous-réseaux A et B, et peut donc présenter des formes diverses. L'allure de cette variation dans le cas des ferrites spinelles reste cependant similaire quels que soient les ions présents.

L'aimantation est toujours maximale à 0 K, puis diminue lorsque la température augmente, pour s'annuler à une température T_c , définie comme la température de Curie, au-delà de laquelle le ferrite devient paramagnétique. Cette variation fut tout d'abord constatée par R. Pauthenet en 1951 pour la magnétite et les ferrites de cobalt et de nickel [Pau]. Ses résultats sont représentés sur la Figure 28, en plus du cas d'autres ferrites principaux.

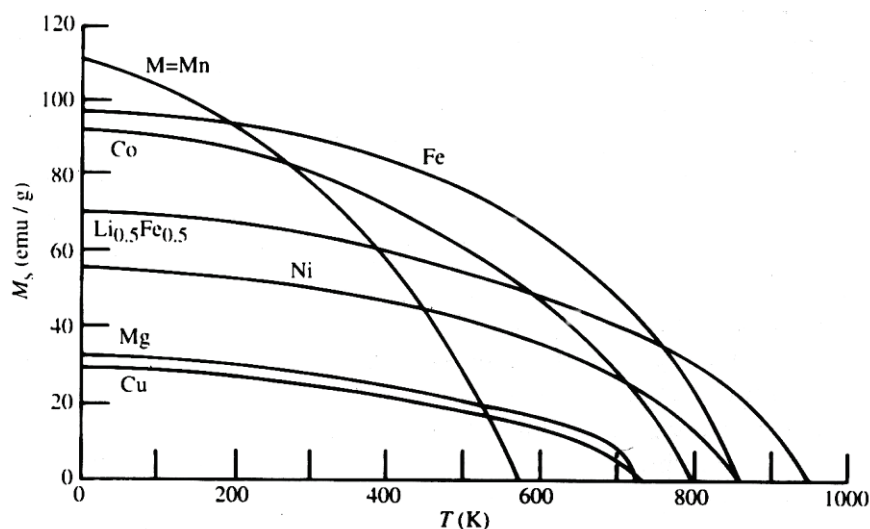


Figure 28 – Variation de l'aimantation à saturation massique en fonction de la température, pour différents ferrites spinelles de formule « M »Fe₂O₄ [Pau][Smi]

Dans le cas des ferrites mixtes avec zinc, $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, l'augmentation du taux de zinc va entraîner une diminution de l'interaction entre les deux sous-réseaux A et B. La température de Curie va donc décroître lorsqu'on augmente le taux de zinc.

Ce phénomène a pour la première fois été observé en 1928 par H. Forestier [For]. A noter également que la substitution par le cuivre dans les ferrites Ni-Zn va, quant à elle, entraîner une légère diminution de l'aimantation à saturation, ainsi que de la température de Curie.

2.2.3. ANISOTROPIE MAGNETIQUE

L'anisotropie magnétique effective d'un matériau détermine directement les propriétés magnétiques qu'il possède. L'énergie magnétique interne peut être compartimentée en trois sous-catégories, l'anisotropie magnéto-cristalline, qui dépend de la direction de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques, l'anisotropie magnéto-élastique, causée par le caractère magnétostrictif du matériau magnétique, et l'anisotropie induite.

2.2.4. ANISOTROPIE MAGNETO-CRISTALLINE

L'énergie interne d'un cristal magnétique dépend de la direction de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Dans le but d'une meilleure stabilité énergétique, pour minimiser cette énergie interne, l'aimantation va s'orienter suivant certaines directions, les axes préférentiels dits de « facile aimantation ».

L'énergie qu'il est nécessaire d'apporter au matériau pour écarter l'aimantation de cette direction préférentielle est appelée l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline. Elle peut s'écrire selon la formule :

$$E_K = K_1(\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \cdot \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2)$$

Ici, K_1 et K_2 sont respectivement les constantes d'anisotropie magnéto-cristalline du premier et du second ordre, et α_1 , α_2 et α_3 sont les cosinus directeurs par rapport aux trois axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$, respectivement.

Généralement, et c'est le cas pour les ferrites spinelles, le terme K_2 peut être négligé par rapport à K_1 . Les valeurs de K_1 sont, pour les ferrites spinelles, le plus souvent négatives, exceptée pour celles du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 , très largement positives.

Les différentes constantes d'anisotropie magnétocristalline de certains ferrites simples sont représentés sur le Tableau 4. Comme expliqué précédemment, les ions Zn^{2+} n'étant pas magnétiques, le ferrite de zinc est paramagnétique et présente donc une constante K_1 nulle.

Ferrite	K_1 (J/m ³)
Fe₃O₄	-11.10 ³
NiFe₂O₄	-6,2.10 ³
ZnFe₂O₄	0
CuFe₂O₄	-6,3.10 ³
MnFe₂O₄	-2,8.10 ³
CoFe₂O₄	300.10 ³

Tableau 4 – Constantes d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre K_1 à température ambiante de quelque ferrites spinelles [Smi]

Comme expliqué précédemment, les ions Zn^{2+} n'étant pas magnétiques, le ferrite de zinc est paramagnétique et présente donc une constante K_1 nulle. Tout comme l'aimantation, l'anisotropie magnéto-cristalline est fortement dépendante de la composition chimique, mais aussi de la température. Dans la plupart des cas, cette énergie diminue lorsque la température augmente, pour tendre vers une énergie nulle au-dessus de la température de Curie du matériau.

A. Broese van Groenou a étudié le cas de différents ferrites de nickel-zinc. La variation de K_1 en fonction de la température pour des ferrites $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, pour $x=0$, $x=0,22$, $x=0,33$ et $x=0,65$ est présentée sur la Figure 29.

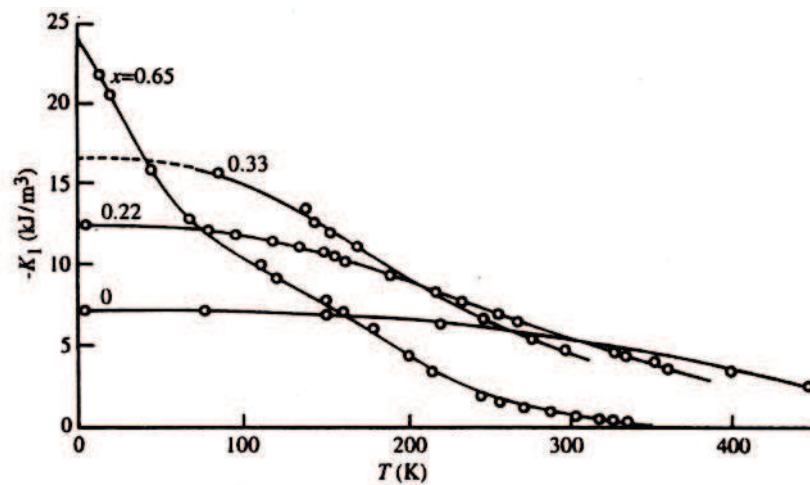


Figure 29 - Evolution de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline du premier ordre en fonction de la température pour des ferrites de formules $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [Bro]

2.2.5. ANISOTROPIE MAGNETO-ELASTIQUE

Comme évoqué précédemment, ces matériaux possèdent un caractère magnétostrictif. Cela signifie que l'application d'un champ magnétique entraîne une déformation de la maille. La déformation relative du matériau causée par une aimantation à saturation est notée λ_s . On peut calculer l'énergie magnéto-élastique grâce à la formule :

$$E_{me} = -\frac{3}{2} \cdot \sigma \cdot \lambda_s \cdot \cos^2 \theta$$

Avec σ la contrainte appliquée

θ l'angle entre M_s et la direction suivant laquelle la déformation est mesurée

λ_s le coefficient de magnétostriction à saturation

Dans le cas des ferrites de nickel-zinc qui nous intéressent, les valeurs de coefficient de magnétostriction à saturation varient de $-26 \cdot 10^{-6}$ pour le ferrite de nickel à quelques ppm pour les ferrites les plus riches en zinc.

Le signe négatif de la magnétostriction de ces matériaux traduit une tendance à se contracter suivant la direction de l'aimantation lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Un signe positif signifie, à l'inverse, une dilatation du matériau avec l'augmentation de l'aimantation.

2.2.6. ANISOTROPIE INDUITE

Le terme anisotropie induite peut être employé dans plusieurs cas. Il est en effet possible d'induire une anisotropie à un matériau en y introduisant des éléments chimiques, en appliquant un champ magnétique ou encore à cause d'une anisotropie de forme donnée volontairement (cas particulier des couches minces). Néanmoins, il est le plus souvent utilisé pour désigner l'anisotropie induite par la diffusion d'ions dans une structure magnétique. C'est dans ce sens qu'il sera employé dans cette thèse lorsque nous parlerons de l'anisotropie induite par les ions cobalt dans la structure spinelle. Cette anisotropie induite aura pour conséquence de piéger les parois dans des puits de potentiel : elles resteront immobiles jusqu'à l'application d'un champ critique H_c [Smi].

2.3. MECANISMES D'AIMANTATION

2.3.1. DOMAINES MAGNETIQUES ET PAROIS DE BLOCH

Comme tout matériau ferromagnétique, un échantillon de ferrite spinelle ne présente pas spontanément d'aimantation. Il est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois dites de Bloch.

Ceci permet au ferrite de posséder une énergie interne minimale, contrairement au cas où il serait aimanté uniformément. L'aimantation de chacun de ces domaines est orientée selon différentes directions, comme décrit sur la Figure 30, mais de manière à ce que l'aimantation totale résultante soit nulle.

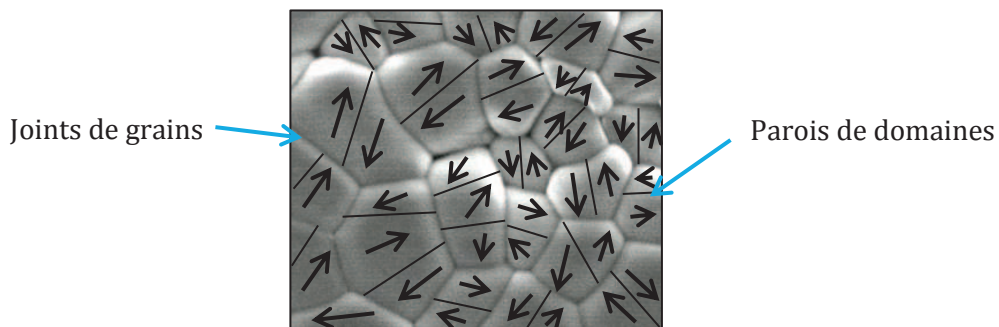


Figure 30 - Répartition des domaines dans un cristal non-aimanté

Ces domaines magnétiques aux directions différentes sont séparés par les parois de Bloch. Afin d'établir la liaison entre deux domaines magnétiques, l'aimantation change graduellement de direction au niveau de ces parois, comme la montre la Figure 31.



Figure 31 - Répartition des spins dans une paroi de Bloch

Sous l'influence d'un champ magnétique extérieur H , les domaines dont l'aimantation est orientée suivant la direction du champ appliqué auront alors tendance à croître de manière plus importante, aux dépens des autres domaines.

L'aimantation de l'échantillon vient alors s'ajouter au champ magnétique H , et l'échantillon va s'aimanter selon une courbe de première aimantation de l'induction B en fonction du champ H , décrite sur la Figure 32. On peut alors mesurer l'induction B , exprimée en tesla, liée à l'aimantation et le champ appliqué par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M})$$

On introduit également la notion de susceptibilité magnétique comme le rapport entre l'aimantation et le champ appliqué.

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

Avec \vec{H} le champ magnétique en A/m

\vec{B} l'induction magnétique en T

μ_0 la perméabilité du vide en H/m

χ la susceptibilité magnétique en H/m

Des deux relations précédentes nous pouvons alors écrire :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H} = \mu \cdot \vec{H}$$

Avec $\mu_r = 1 + \chi_r$

Où $\chi_r = \frac{\chi}{\mu_0}$

μ_r et χ_r sont des grandeurs sans unité représentant respectivement la perméabilité relative et la susceptibilité magnétique relative du matériau. La perméabilité d'un matériau représente la facilité avec laquelle l'aimantation peut être modifiée par un champ extérieur. L'expression du paramètre χ_r permet de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

- Lorsque χ_r est négatif, le matériau est dit diamagnétique
- Lorsque χ_r est positif et inférieur à 10^{-3} , le matériau est considéré paramagnétique
- Lorsque χ_r est très grand et varie avec H , il existe une aimantation et le matériau est ferrimagnétique (cas des ferrites).

La relation entre B et H n'est linéaire que pour les faibles valeurs de H , inférieures à H_{cr} , le champ coercitif rémanent, soit inférieures à environ 1A/m. On définit alors deux « types » de perméabilités, la perméabilité dite « initiale », qui correspond à la pente à l'origine de la courbe

$B(H)$, et la perméabilité dite « d'amplitude », toujours définie par le rapport B/H , mais pour des champs plus forts, hors du domaine linéaire. Il existe deux types de mécanismes d'aimantation :

- Les déplacements de parois de Bloch
- Les rotations de spin à l'intérieur des domaines de Weiss, suivant la direction du champ appliqué

Sur la courbe de première aimantation, représentée Figure 32, on distingue une zone linéaire, pour les valeurs de H faibles, dont la pente de la courbe $B(H)$ représente la perméabilité initiale. Les mécanismes d'aimantation sont ici réversibles, ils correspondent à des déplacements de parois lorsqu'il n'y a pas d'anisotropie induite qui les bloque.

La zone non-linéaire, quant à elle, représente l'apparition de déplacements cette fois-ci irréversibles, dont la pente de la courbe traduit la perméabilité d'amplitude, non-linéaire. Pour les champs appliqués élevés, les mécanismes intervenant majoritairement sont les rotations de spins.

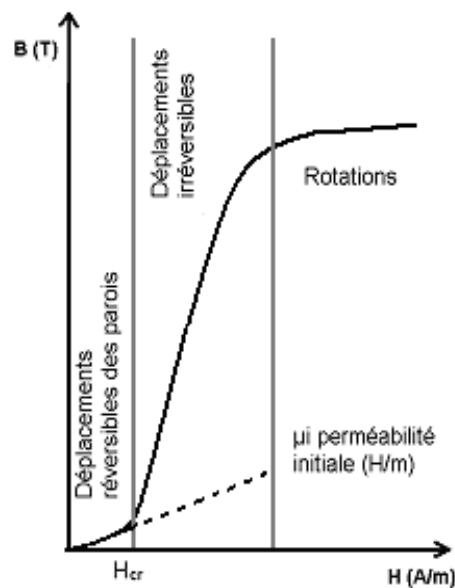
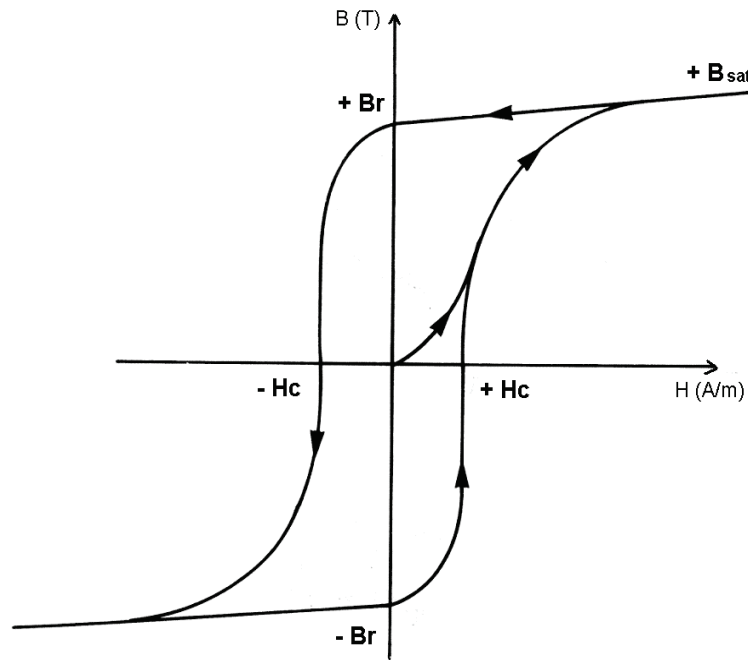


Figure 32 – Courbe de première aimantation $B(H)$

2.3.2. CYCLE D'HYSTERESIS D'AIMANTATION

Pour des faibles valeurs du champ H externe, le mouvement des parois est réversible. Lorsque le champ appliqué est supprimé, les parois reviennent donc à leur état initial, la courbe revient donc à l'origine. Seulement, au-delà d'une certaine valeur de champ magnétique H , la paroi de Bloch se « décroche » et quitte sa position initiale. Ce processus est irréversible, et se traduit sur la courbe $B(H)$ par un phénomène d'hystérésis, décrit sur la Figure 33.

Figure 33 - Cycle d'hystérésis $B(H)$

Lorsque le champ H est supprimé, après élévation au-delà de H_{cr} , le matériau se trouve dans un état rémanent caractérisé par une induction rémanente B_r , positive. Pour annuler cette induction rémanente, il est donc nécessaire d'appliquer un champ magnétique H négatif.

Similairement, sur la phase « retour » du cycle d'hystérésis, l'induction rémanente B_r est négative, et il est nécessaire d'appliquer un champ H positif pour l'annuler. Ce champ pour lequel l'aimantation est nulle est appelé champ coercitif, noté H_c . A saturation, l'induction, notée alors B_{sat} , augmente de façon linéaire avec le champ magnétique H .

Les ferrites « doux » possèdent des champs coercitifs faibles (quelques dizaines d'A/m), par opposition aux ferrites « durs », qui possèdent des champs coercitifs élevés, pouvant atteindre plusieurs centaines de kA/m.

Dans le cas des ferrites doux, l'application d'un faible champ H s'accompagne donc d'une augmentation rapide de l'induction du matériau, ils ont donc des perméabilités magnétiques élevées. Les ferrites durs, quant à eux, possèdent des inductions rémanentes de quelque centaines de mT et peuvent de ce fait servir d'aimants permanents.

C'est lorsqu'il n'existe plus de parois, pour des forts champs appliqués, ou qu'elles ne peuvent plus se déplacer, que le second mécanisme intervient : la rotation de spin, et c'est ce mécanisme qui est prépondérant dans la dernière partie de la courbe d'aimantation.

C'est l'étude des spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence des matériaux magnétiques par J.L. Snoek, puis A. Globus, dans les années 50 à 60, qui a donné lieu aux deux

théories sur les deux mécanismes d'aimantation, donnant leur nom aux deux modèles [Glo1][Sno], détaillés dans la partie 2.5 de ce chapitre.

2.4. PERMEABILITE INITIALE COMPLEXE

Comme décrit précédemment, la perméabilité initiale est définie comme le rapport entre l'induction B et le champ magnétique H, pour des valeurs d'amplitude de champ H faible.

Cependant lorsqu'un matériau magnétique est soumis à une excitation magnétique du type $H = H_0 \cdot e^{j\omega t}$, où ω est la pulsation et t le temps, la présence de pertes dans le matériau se traduit par un déphasage δ entre l'induction B et le champ magnétique H.

Afin de prendre en compte ce déphasage δ , il est nécessaire d'écrire la perméabilité initiale sous forme complexe, avec $\delta = \delta(\omega)$:

$$\mu(\omega) = \frac{B(\omega)}{H(\omega)} = \frac{B_0 e^{j(\omega t - \delta)}}{H_0 e^{j\omega t}} = \frac{B_0}{H_0} e^{-j\delta}$$

$$\mu(\omega) = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta - j \frac{B_0}{H_0} \sin \delta$$

Or, $\mu(\omega) = \mu'(\omega) - j\mu''(\omega)$

$$\Rightarrow \mu'(\omega) = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta$$

$$\Rightarrow \mu''(\omega) = \frac{B_0}{H_0} \sin \delta$$

La partie réelle $\mu'(\omega)$ de la perméabilité initiale complexe représente alors sa partie réactive, et la partie imaginaire $\mu''(\omega)$ représente la partie dissipative. Cette dernière représente physiquement les pertes magnétiques du matériau, il y aura donc intérêt à la rendre la plus faible possible pour les fréquence avoisinant la fréquence de travail du ferrite.

On peut alors caractériser les pertes magnétiques par la tangente de l'angle de pertes δ , que l'on exprime comme le rapport de la partie dissipative sur la partie réactive :

$$\tan(\delta) = \frac{\mu''}{\mu'}$$

La Figure 34 (a) montre les variations caractéristiques de μ' et μ'' en fonction de la fréquence pour deux ferrites Ni-Zn-Cu-Co réalisés en laboratoire au cours de ce travail. Leur perméabilité initiale est de 145 pour le ferrite 1, représenté en bleu, et 260 pour le ferrite 2, en rouge sur le spectre.

La Figure 34 (b) montre, quant à elle, un spectre de perméabilité mesuré dans les mêmes gammes de fréquences, mais pour un ferrite Mn-Zn industriel, le 3F4 de Ferroxcube, de perméabilité initiale plus élevée, aux alentours de 800.

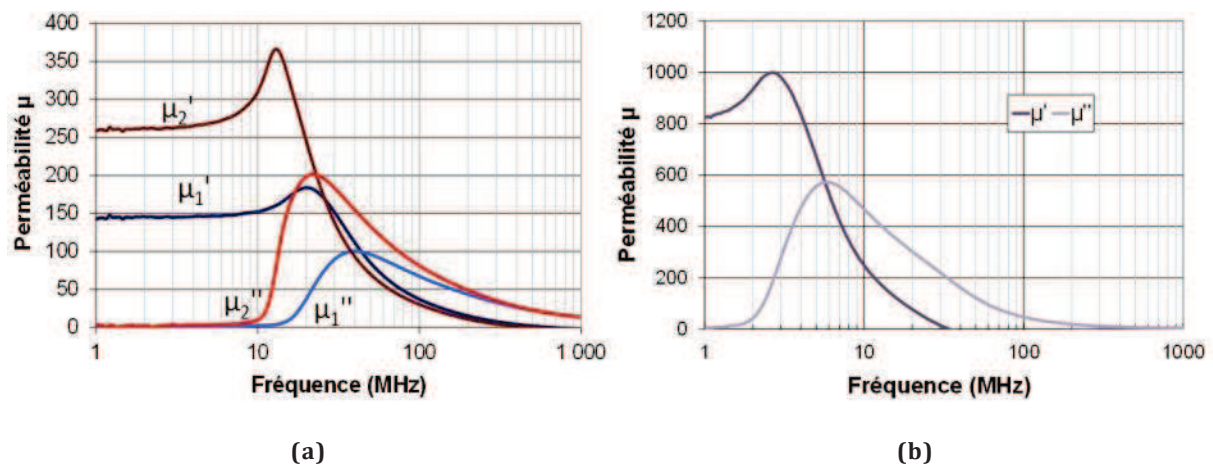


Figure 34 – Exemples de spectres de perméabilité initiale complexe de ferrites Ni-Zn

Dans les ferrites Ni-Zn, qu'ils soient substitués par le cobalt ou le cuivre, les parties réelles de la perméabilité sont constantes dans une certaine gamme de fréquence, plus ou moins étendues selon la perméabilité et le rapport Ni/Zn. Au-delà d'une certaine fréquence, μ' commence à croître de manière plus ou moins résonnante, puis décroît rapidement.

En parallèle, la partie imaginaire μ'' augmente pour atteindre un maximum à une fréquence f_0 , dite de résonance. C'est donc à cette fréquence f_0 que les pertes sont maximales, et la gamme de fréquence sur laquelle s'étend μ'' représente la zone fréquentielle de dispersion du matériau.

Pour les ferrites Ni-Zn, la valeur de la perméabilité initiale statique, constante à basse fréquence, peut varier entre 10 et 1000, en fonction du rapport Ni/Zn. Un indice de performance d'un ferrite couramment utilisé est le produit entre la perméabilité initiale statique et la fréquence de résonance, $\mu_s.f_r$, classiquement compris pour les ferrites Ni/Zn entre 3 et 10 GHz.

2.5. MECANISMES D'AIMANTATION

L'interprétation de ces spectres de perméabilité a été sujette, au cours de l'histoire, à de nombreuses discussions, qui ont donné lieu aux deux principaux modèles décrivant les mécanismes d'aimantation, le modèle de Snoek et le modèle de Globus-Guyot.

2.5.1. ROTATION DES MOMENTS MAGNETIQUES : MODELE DE SNOEK

Pour comprendre le modèle établi par Snoek en 1948, il est nécessaire de définir la précession gyromagnétique. Le mouvement de rotation des électrons sur eux-mêmes génère un moment magnétique \vec{m} et un moment cinétique \vec{J} .

On définit alors le rapport gyromagnétique par l'expression ci-dessous, où γ est le facteur gyromagnétique, qui dépend de l'élément chimique considéré.

$$\gamma = \frac{\vec{m}}{\vec{J}}$$

Pour le cas des ferrites, et des matériaux ferrimagnétiques plus généralement, on considère que les moments magnétiques élémentaires sont maintenus parallèles par le champ moléculaire, donc les moments \vec{M} et \vec{J} par unité de volume sont également reliés par la formule :

$$\gamma = \frac{\vec{M}}{\vec{J}}$$

La précession gyromagnétique (ou précession de Larmor) intervient lorsque le moment magnétique \vec{M} est soumis à un champ magnétique extérieur \vec{H} . Les deux directions faisant entre elles un angle θ , le moment magnétique est alors soumis à un couple de formule :

$$\vec{T} = \vec{M} \wedge \vec{H}$$

Sous l'action de ce couple, le moment magnétique effectue un mouvement de précession à θ constant autour de la direction de \vec{H} , à une vitesse angulaire définie par le facteur gyromagnétique et l'amplitude du champ appliqué :

$$\omega_0 = \gamma \cdot \vec{H}$$

En réalité, ce phénomène de précession est amorti et le moment magnétique \vec{M} tend à s'aligner sur la direction de \vec{H} , comme décrit sur la Figure 35.

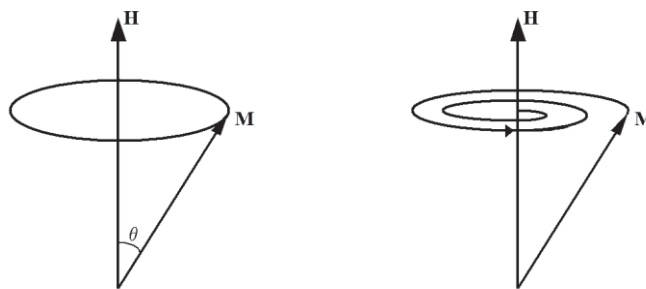


Figure 35 - Schéma de principe de la précession gyromagnétique
A gauche, schéma d'un cas idéal, à droite le cas réel avec amortissement

Cependant le mouvement rotationnel peut être entretenu grâce à l'application d'un champ alternatif extérieur perpendiculaire à \vec{H} , noté $\vec{h} = e^{j \cdot \omega \cdot t}$. L'équation du mouvement de \vec{M} peut alors s'écrire :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{h}) - \frac{\gamma \cdot \lambda}{M} \cdot [\vec{M} \wedge M \wedge (\vec{H} + \vec{h})]$$

Le second terme de droite représente le terme d'amortissement de Landau-Lifshitz. La résolution de cette équation définit une susceptibilité complexe qui présente un maximum atteint à la fréquence de résonance [Luc] :

$$f_r = \frac{\omega_0}{2\pi}$$

La valeur de cette susceptibilité à $\omega=0$ (susceptibilité initiale statique) est notée :

$$\chi_s = \frac{M}{H}$$

Avec M l'aimantation en $\text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

H le champ magnétique en A/m

χ_s la susceptibilité magnétique en H/m

C'est sur ce phénomène physique que J.L. Snoek se base pour rendre compte de la résonance de μ'' , en reprenant la théorie de Landau-Lifshitz, dans laquelle le champ d'anisotropie H_a d'un matériau est assimilé à un champ magnétique statique autour duquel les spins peuvent entrer en précession.

J.L. Snoek considère que l'aimantation est répartie de manière équiprobable dans les trois directions de l'espace. Il considère alors que la composante de l'aimantation suivant l'axe du champ magnétique appliqué a une perméabilité de 1, et donc que deux composantes sur trois de l'aimantation entraînent une réponse de la susceptibilité. La susceptibilité initiale statique est alors notée :

$$\chi_s = \frac{2}{3} \cdot \frac{M_s}{H_a}$$

Avec M_s l'aimantation à saturation en $\text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

H_a le champ d'anisotropie en A/m

χ_s en H/m

Prenons le cas de ferrites spinelles, dont l'anisotropie magnétique est négative. H_a s'écrit alors

$$H_a = \frac{4}{3} \cdot \frac{K_1}{M_s}$$

$$\Rightarrow \mu_s - 1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_s^2}{K_1}$$

La perméabilité est donc proportionnelle à l'aimantation au carré et inversement proportionnelle à l'énergie d'anisotropie, ce qui implique qu'une forte perméabilité est obtenue pour une aimantation élevée et une anisotropie magnétique faible.

Grâce à la relation $f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_a$, on peut alors déduire des deux relations précédentes :

$$f_0 \cdot (\mu_s - 1) = \frac{\gamma \cdot M_s}{3\pi}$$

Enfin, comme dans le cas des matériaux magnétiques doux, $\mu_s \gg 1$ (sauf à très haute fréquence où μ peut être inférieur à 1), on peut écrire :

$$f_0 \cdot \mu_s = \frac{\gamma \cdot M_s}{3\pi}$$

On en déduit donc que le produit $\mu_s \cdot f_r$ est constant. De ce fait, plus la perméabilité est élevée, plus la fréquence de résonance est faible. On notera également que selon ce modèle, le produit $\mu_s \cdot f_r$ est un moyen rapide d'évaluer l'aimantation d'un matériau, il reste néanmoins utilisé comme facteur de mérite d'un matériau magnétique.

Cependant, les résultats présentés ne prennent pas en compte les champs démagnétisants. A. Deschamps a en effet observé des écarts importants entre les valeurs de susceptibilité calculées à haute fréquence via le modèle de Snoek et celles observées expérimentalement [Des].

De nombreux travaux ont montré que la rotation de l'aimantation et les déplacements de parois participaient en parallèle à la perméabilité des ferrites. S'il est admis qu'à haute fréquence, la précession gyromagnétique autour du champ d'anisotropie effectif est majoritaire, à basse fréquence les déplacements de parois prédominent dans la plupart des cas et ont donné également lieu à un modèle, celui de Globus-Guyot.

2.5.2. DEPLACEMENTS DE PAROIS : MODELE DE GLOBUS-GUYOT

Le modèle de Globus-Guyot, apparu peu de temps après celui de Snoek, au début des années 60, relie les paramètres de fréquence de résonance et de perméabilité statique directement à la microstructure des ferrites polycristallins.

Pour cela, il considère le matériau comme étant constitué de grains sphériques ne contenant qu'une seule paroi de Bloch par grain, accrochée au joint de grain en deux points diamétralement opposés, comme représentés sur la Figure 36.

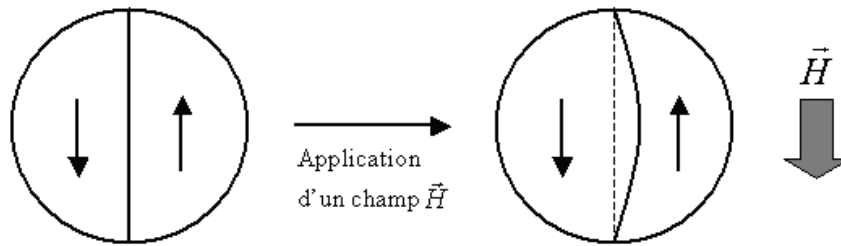


Figure 36 – Modèle de Globus-Guyot appliqué à un grain de céramique

Sous l'effet d'un champ magnétique, la paroi se déplace par gonflement, ce qui entraîne un agrandissement du volume du domaine magnétique dont l'aimantation est dans le même sens que le champ \vec{H} . Le calcul de l'énergie associée à ce déplacement de paroi permet alors de remonter à la valeur de susceptibilité magnétique [Glo2]. Dans le cadre de ce modèle, nous avons alors :

$$\chi_s = (\mu'_s - 1) = \frac{3}{16} \cdot \frac{M_s^2}{\gamma_w} \cdot D$$

$$\omega_0 = \frac{32 \cdot \gamma_w}{\beta \cdot D}$$

$$\Rightarrow (\mu'_s - 1) \cdot \omega_0 = \frac{6 \cdot M_s^2}{\beta \cdot D}$$

Avec M_s l'aimantation à saturation

γ_w l'énergie de paroi par unité de surface de la paroi

D le diamètre moyen des grains

β le coefficient d'amortissement

On retrouve, comme dans le modèle de Snoek, une perméabilité proportionnelle à l'aimantation au carré et inversement proportionnelle à l'énergie d'anisotropie. Là encore une aimantation élevée entraîne une perméabilité et une fréquence de résonance élevées.

Ce modèle fait cependant intervenir la taille des grains, et on remarque qu'une amélioration significative des propriétés magnétiques à haute fréquence peut être obtenue en réalisant des microstructures à granulométrie plus faible.

On pourrait penser que selon ce modèle, des microstructures très fines voire nanométriques conduiraient à des facteurs de mérite très grands. Il faut cependant se rappeler que des grains très petits deviendraient monodomaines et que le modèle décrit précédemment ne serait plus valable.

2.5.3. CONCLUSIONS SUR LES MECANISMES D'AIMANTATION

Les mécanismes d'aimantation dans les ferrites spinelles ont donc pour origine deux phénomènes physiques, la rotation des spins et les déplacements des parois de Bloch. Dans le cas des ferrites Ni-Zn, la perméabilité initiale résulte de la somme des contributions de ces phénomènes [Leb5].

G.T. Rado a mis en évidence l'apparition de deux pics de résonance sur une courbe de μ'' en fonction de la fréquence d'un ferrite de magnésium [Rad], mais dans la grande majorité des cas, les contributions des deux mécanismes sur un spectre de perméabilité en fréquence sont trop proches pour être dissociées, rendant délicate l'évaluation de la contribution de chaque mécanisme sur la perméabilité initiale complexe.

3. FACTEURS INFLUANT SUR LA PERMEABILITE DES FERRITES

3.1. INFLUENCE DU CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE : PERMEABILITE D'AMPLITUDE

Dans le domaine de l'électronique de puissance, la perméabilité d'amplitude des matériaux magnétiques est une caractéristique importante. En effet, elle traduit l'effet que peut avoir une excitation magnétique de forte amplitude, supérieure à plusieurs centaines d'A/m, soit hors du domaine linéaire de la courbe de première aimantation $B(H)$, sur les propriétés magnétiques du matériau. Elle se définit toujours comme le rapport de l'induction sur le champ appliqué :

$$\mu_a = \frac{B_{crête}}{H_{crête}}$$

Cette perméabilité d'amplitude augmente sous l'effet d'un champ magnétique extérieur croissant, mais atteint un maximum à un certain niveau d'induction, pour finalement décroître pour des niveaux d'induction très élevés, comme présenté sur la Figure 37.

Ces mesures sont utiles pour caractériser le fonctionnement d'un ferrite à basse fréquence. En effet, les applications à basse fréquence s'accompagnent d'inductions supérieures à 200 mT. Pour les applications à haute fréquence, au-delà de 1 MHz, les inductions dans les applications de puissance dépassent rarement les 50 mT.

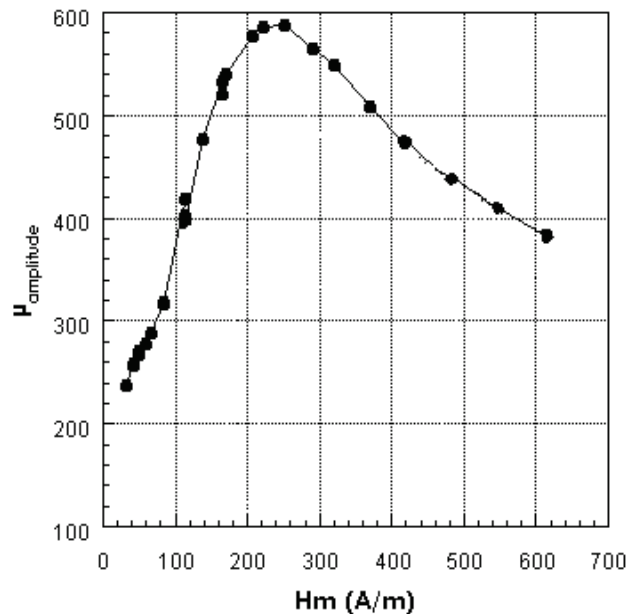


Figure 37 – Perméabilité d'amplitude en fonction du champ magnétique appliqué pour un ferrite de composition $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [Age]

3.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PERMEABILITE INITIALE

3.2.1. CAS GENERAL DES FERRITES

Pour caractériser un matériau magnétique en puissance, dont la température en fonctionnement peut devenir élevée, il est important d'étudier la dépendance en température des propriétés magnétiques. Pour certaines applications, il est nécessaire d'avoir des propriétés stables dans un large domaine de températures. Comme la perméabilité est fonction de l'aimantation à saturation et de l'anisotropie magnétique, sa variation en température dépend de ces deux paramètres. Dans la plupart des cas, l'anisotropie varie en température avec un exposant supérieur à deux par rapport à la variation de l'aimantation [Zen]. On en déduit que la décroissance de l'énergie d'anisotropie K_1 en fonction de la température est plus rapide que celle de l'aimantation, et donc que la perméabilité est une fonction croissante de la température, du moins jusqu'à un certain point. En effet, elle atteint un maximum pour une température légèrement inférieure à la température de Curie.

Plus la température de Curie du matériau magnétique est faible, plus ce maximum de perméabilité sera élevé. Au-delà de cette température, la perméabilité chute drastiquement pour atteindre une valeur proche de 1, le matériau devenant paramagnétique. Ces variations en température sont décrites par la courbe « type » représentée sur la Figure 38.

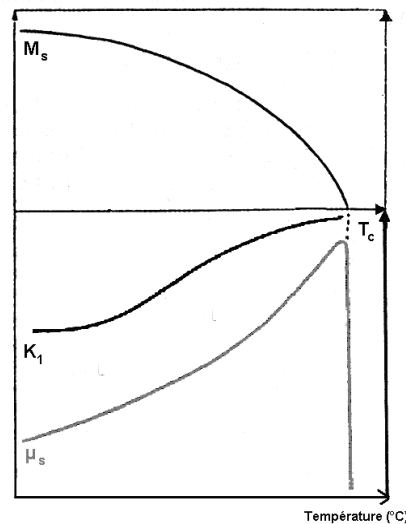


Figure 38 - Variation typique de l'évolution de M_s , K_1 et μ_s en fonction de la température

Dans le cas de ferrites mixtes, la répartition cationique joue également un rôle dans l'évolution des propriétés magnétiques du matériau en température. La Figure 39 décrit la variation de la perméabilité initiale statique en fonction de la température et de la proportion des ions métalliques pour un ferrite Ni-Zn. L'auteur a étudié quatre taux de zinc δ , de 0,20 à 0,64.

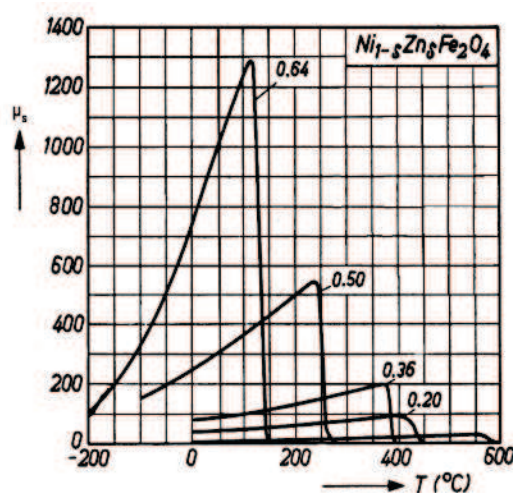


Figure 39 - Perméabilité initiale statique en fonction de la température pour différents ferrites mixtes $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [Smi]

En effet, nous avons vu précédemment que l'introduction de zinc, non magnétique, diminuait les interactions entre les deux sous-réseaux. L'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétique vont alors s'annuler à plus basse température, ce qui se caractérise par la diminution de la température de Curie.

3.2.2. CAS PARTICULIER DES FERRITES SUBSTITUES PAR LE COBALT

Nous avons vu dans l'état de l'art de ce manuscrit que les investigations sur l'ajout de cobalt dans les ferrites Ni-Zn datent de 1958, et présentent un intérêt particulier pour les applications à hautes fréquences, l'ajout de cobalt entraînant une augmentation de la fréquence de résonance du matériau, permettant de maintenir des pertes faibles jusqu'à des fréquences plus élevées que le matériau sans cobalt.

Les ferrites substitués par le cobalt sont également des cas intéressants de la variation de perméabilité en fonction de la température. En effet, dans le paragraphe 2.2.4, nous avons indiqué que le ferrite de cobalt CoFe_2O_4 était le seul à posséder une énergie d'anisotropie K_1 positive, et très largement, due à la grande anisotropie magnéto-cristalline des ions cobalt.

L'ajout d'ions cobalt en faible quantité dans des ferrites spinelles peut rendre l'anisotropie positive. L'anisotropie magnéto-cristalline des ferrites substitués par le cobalt est en effet la somme de la contribution du cristal de ferrite hôte et de celle due aux ions Co^{2+} .

Lorsque ces deux contributions s'annulent, à une certaine température notée T_0 sur la Figure 40, qui dépend du taux de cobalt présent, il y a compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline résultante, menant théoriquement à une perméabilité tendant vers l'infini.

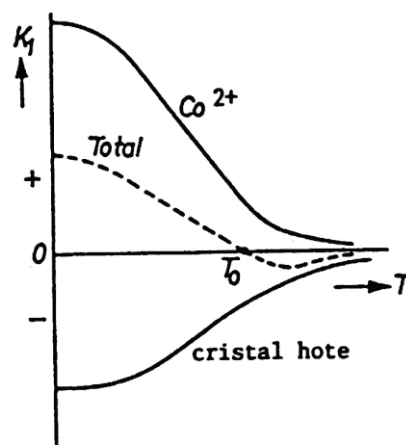


Figure 40 – Variation de l'évolution de l'anisotropie magnéto-cristalline en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Co [Bro2]

Si la perméabilité tend théoriquement vers l'infini à T_0 , ce changement de signe de l'énergie d'anisotropie du matériau, qui signifie un changement de signe de l'axe de facile aimantation, se traduit en pratique par un maximum local de la perméabilité en fonction de la température, comme décrit sur la Figure 41.

Il n'y a en fait pas d'annulation parfaite de l'anisotropie, de par les légères dérives de composition d'un cristal à l'autre, du fait que K_2 n'est pas nulle, et la présence des autres termes d'anisotropie magnétique (en l'occurrence l'anisotropie magnéto-élastique).

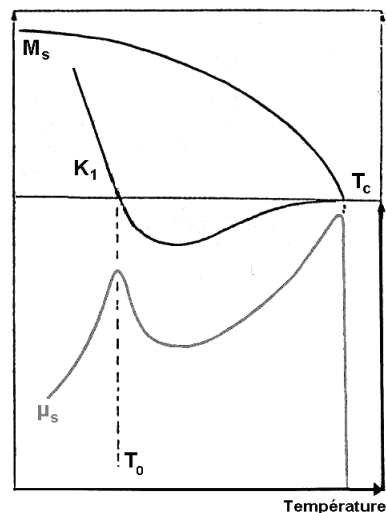


Figure 41 – Variation de l'évolution de M_s , K_1 et μ_s en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu-Co

3.2.3. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA PERMEABILITE INITIALE

De nombreuses études ont porté sur l'influence de la microstructure sur la perméabilité. En effet, si la taille des grains a une influence directe sur la perméabilité (d'après le modèle de Globus-Guyot détaillé dans le paragraphe 2.5.2), d'autres paramètres microstructuraux tels que la porosité interviennent également. Par exemple, la porosité d'un matériau affecte directement la perméabilité en augmentant les champs démagnétisants locaux. Il en découle que plus le matériau est dense, plus la perméabilité est élevée pour une même composition de ferrite, comme décrit sur la Figure 42 pour le ferrite de nickel et le ferrite mixte de nickel et de zinc.

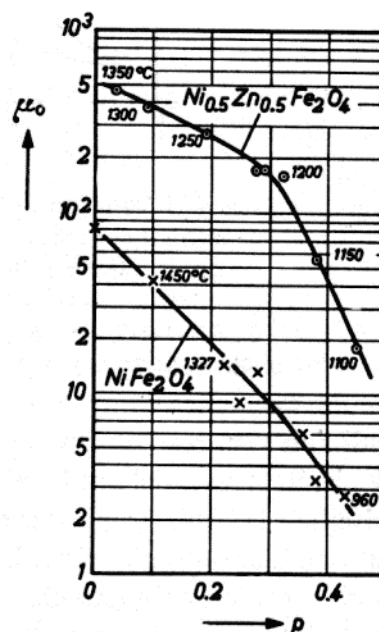


Figure 42 – Influence de la porosité sur la perméabilité initiale du ferrite de nickel et d'un ferrite mixte Ni-Zn, frittés à différentes températures [Smi]

En ce qui concerne la taille des grains, A. Globus a vérifié son modèle en observant l'effet de la taille des grains d'un ferrite grenat d'yttrium-fer [Glo2]. Afin de prendre en compte la porosité intergranulaire, il a calculé une perméabilité corrigée, présentée sur la Figure 43, égale à :

$$(\mu - 1)_{\text{corrigé}} = (\mu - 1) \cdot \left(\frac{d_x}{d} \right)$$

Avec d_x la densité théorique du matériau

d la densité mesurée

Cette méthode permet alors d'obtenir une valeur de la perméabilité statistique proportionnelle à la taille des grains de céramique. D'autre part, les résultats obtenus montrent que la perméabilité ainsi corrigée n'est pas affectée par la présence de porosité intergranulaire, celle-ci n'a donc pas d'impact sur l'anisotropie magnétique totale.

Si l'influence de la microstructure sur la perméabilité initiale statique a été démontrée, le spectre entier de perméabilité initiale complexe en fréquence est également affecté par la densité du matériau magnétique. En effet, la Figure 44 montre les résultats de F. Brown et G.L. Gravel sur l'impact de la densité sur le spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence du ferrite de nickel NiFe_2O_4 .

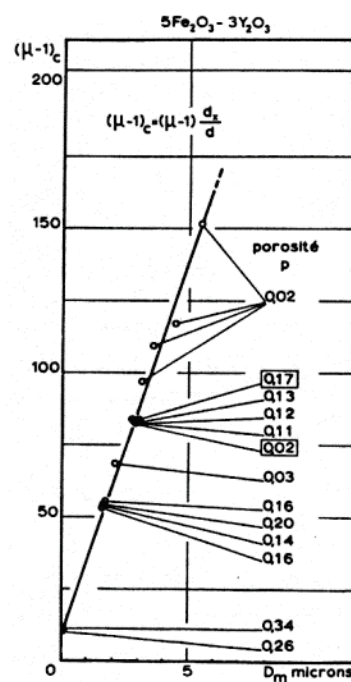


Figure 43 – Perméabilité corrigée en fonction de la taille des grains [Glo2]

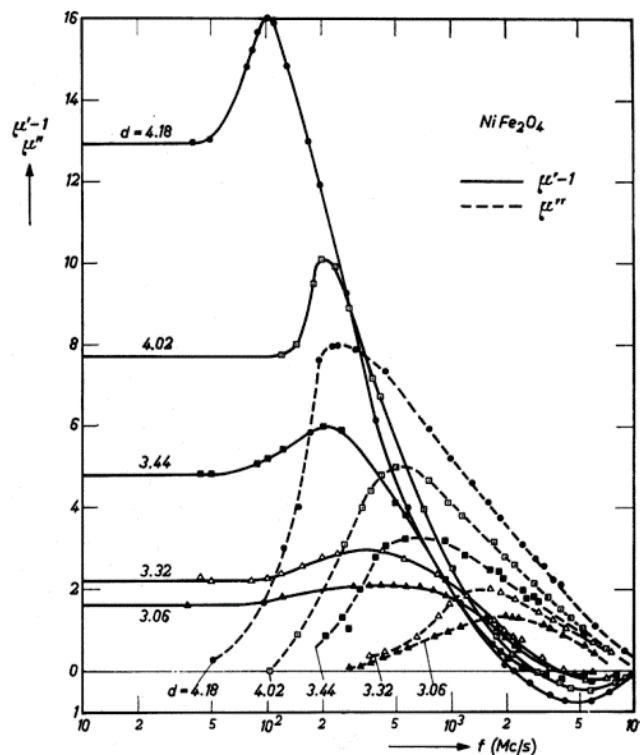


Figure 44 – Spectre de perméabilité du ferrite NiFe_2O_4 en fonction de la densité d [Bro3]

Comme constaté précédemment, l'augmentation de la densité s'accompagne d'une augmentation de la perméabilité ainsi que d'une baisse de la fréquence de résonance, conformément aux modèles caractérisant les mécanismes d'aimantation. De cette partie nous pouvons conclure qu'une perméabilité élevée est obtenue pour un matériau ayant une porosité minimale et des grains de grande dimension.

Cependant, une augmentation de la taille des grains d'un ferrite s'accompagne d'un « shift » de la courbe de dispersion vers les basses fréquences, donc d'une dégradation de ses propriétés magnétiques à haute fréquence, notamment des pertes en puissance, qui feront par ailleurs l'objet de la partie qui suit.

4. PERTES A FORT NIVEAU D'INDUCTION

Les pertes à fort niveau d'induction sont souvent appelées pertes totales. Lorsqu'un matériau ferrimagnétique est soumis à une excitation externe, que ce soit une contrainte mécanique ou, dans notre cas, l'application d'un champ magnétique, celle-ci peut entraîner un déplacement de l'aimantation de son axe de facile aimantation, pouvant être amorti à cause des défauts présents dans le matériau, ce qui génère une force de rappel. Ce phénomène se traduit par l'apparition de pertes magnétiques.

Les pertes que nous avons considérées jusqu'à présent sont les pertes à bas niveau d'induction, pour des niveaux inférieurs à 1mT, dans le domaine linéaire de la courbe de première

aimantation du ferrite. Celles-ci sont représentées par la courbe de μ'' sur le spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence.

Seulement, en électronique de puissance, les ferrites sont soumis à des inductions bien supérieures, de sorte que l'on ne se situe plus dans le domaine linéaire de la courbe de première aimantation. Il est alors nécessaire de prendre en considération d'autres phénomènes générant des pertes, dont la somme représentera les pertes totales en puissance.

Ces pertes totales dans les ferrites peuvent être subdivisées en trois parties : les pertes par hystérésis, les pertes par courant de Foucault et les pertes par résonances, regroupant les résonances et relaxations de parois de Bloch et les résonances gyromagnétiques.

4.1. PERTES PAR HYSTERESIS

Les pertes par hystérésis correspondent à l'énergie dissipée au cours d'un cycle d'hystérésis $B(H)$. En effet, lorsqu'un matériau magnétique est soumis à un champ alternatif $H=H_{\max}.\cos(\omega t)$, il accumule de l'énergie, mais lorsque $H=0$ cette énergie n'est pas restituée en totalité.

La présence d'impuretés dans le matériau magnétique ou d'éventuels défauts dans la maille cristalline sont autant de paramètres pouvant empêcher le libre mouvement des parois de Bloch, et donc générer ce type de pertes. Pratiquement, sur un cycle d'hystérésis $B(H)$, les pertes volumiques sont définies par la surface du cycle, comme expliqué sur la Figure 45.

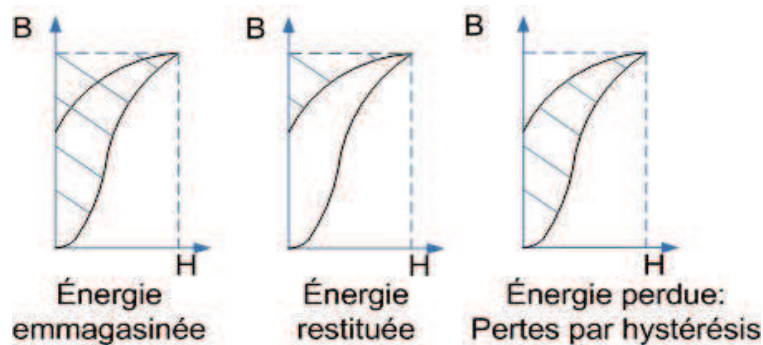


Figure 45 – Schéma explicatif des pertes par hystérésis

Les pertes sont alors définies par la relation :

$$W_h = \oint H dB$$

Avec H le champ magnétique en A/m

B l'induction en $\text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

W_h l'énergie de pertes par hystérésis en J

La puissance dissipée par hystérésis d'un échantillon de volume V soumis à un champ magnétique alternatif $H=H_{\max}.\cos(\omega t)$ s'écrit alors :

$$P_h = w_h \cdot V \cdot \frac{\omega}{2 \cdot \pi}$$

Avec $w_h = \frac{4 \cdot \nu \cdot B_{\max}^3}{3 \cdot \mu_0^2 \cdot \mu_a^3}$

ν le coefficient de proportionnalité qui décrit le cycle lorsque H_{\max} tend vers zéro.

μ_a la perméabilité d'amplitude (c.f. 3.1)

ω la pulsation, avec $\omega = 2 \pi f$

Il existe plusieurs paramètres sur lesquels jouer afin de diminuer ces pertes par hystérésis. Une forte aimantation à saturation du matériau permet d'atteindre des inductions plus élevées tout en limitant les pertes engendrées. De faibles anisotropies magnéto-cristallines et magnéto-élastiques permettent également de limiter les phénomènes physiques entraînant des pertes magnétiques.

Enfin, au niveau microstructural, des grains de plus grande taille ainsi qu'une faible quantité de défauts au sein du matériau, tels que des inclusions amagnétiques ou des défauts cristallins, sont autant de paramètres supplémentaires sur lesquels jouer afin d'améliorer les performances en puissance du matériau magnétique.

4.2. PERTES PAR COURANTS DE FOUCAULT

Bien que généralement négligées pour les ferrites Ni-Zn, les pertes par courants de Foucault sont une des composantes des pertes totales en puissance d'un matériau magnétique. Ces pertes sont dues aux courants induits par le champ magnétique alternatif appliqué au ferrite en utilisation. Elles se calculent selon la relation suivante :

$$P_{CF} = C \cdot \frac{B^2 f^2}{\rho}$$

Avec C le coefficient de proportionnalité, qui dépend de la forme du noyau et du signal

ρ la résistivité du matériau en $\Omega \cdot m$

B l'induction en tesla

f la fréquence en hertz

Ces pertes sont négligées pour les ferrites Ni-Zn car si elles sont proportionnelles à la fréquence et à l'induction au carré, elles sont inversement proportionnelles à la résistivité, qui est, dans le cas de ce type de ferrites, très élevée ($\rho > 10^8 \Omega \cdot cm$).

4.3. PERTES PAR RESONANCES-RELAXATIONS

Cette dernière composante des pertes totales correspond aux pertes engendrées par les phénomènes de résonance ou de relaxation des parois magnétiques, ou de résonances gyromagnétique.

Ces pertes interviennent donc dans le cas de matériaux dont la fréquence de résonance, correspondant à la courbe de dispersion sur le spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence, est proche de la fréquence de mesure.

On cherchera donc à utiliser des matériaux dont la fréquence de travail est la plus éloignée possible de la fréquence de résonance f_r .

5. PROPRIETES DIELECTRIQUES

Bien qu'utilisés pour leurs propriétés magnétiques, les ferrites possèdent également des propriétés diélectriques qu'il est nécessaire de prendre en compte. On trouve parmi elles la résistivité électrique ainsi que les permittivités et conductivités diélectriques.

5.1. RESISTIVITE ELECTRIQUE

A très basse fréquence ou à fréquence nulle, la principale caractéristique diélectrique d'un matériau est sa résistivité, qui varie en fonction de la composition chimique. En effet, la résistivité peut varier de $10^{-4}\Omega.m$ pour la magnétite Fe_3O_4 , à des valeurs pouvant atteindre plus de $10^{11}\Omega.m$ pour certains ferrites de nickel avec ajouts de manganèse [Uit1].

Les faibles valeurs de résistivité sont généralement obtenues pour des matériaux possédant à la fois des ions bivalents et trivalents d'un même atome, placés dans des sites cristallographiques équivalents.

En effet, si l'on prend l'exemple de la magnétite, la répartition cationique (cf. Tableau 2 dans la partie 1. de ce chapitre) s'écrit $(Fe^{3+})_{t\acute{e}tra}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{octa}O_4$, ce qui explique sa faible résistivité électrique. Dans cette structure, le passage d'un électron d'un ion ferreux (Fe^{2+}) en site octaédrique vers un ion ferrique (Fe^{3+}) en site tétraédrique est possible sans modifier la structure cristallographique, menant à une résistivité électrique faible.

Cet échange facile d'électrons se retrouve également dans le ferrite de Mn-Zn, expliquant également sa faible résistivité, de quelque $\Omega.m$. Pour les ferrites devant fonctionner à des fréquences élevées, on cherche à obtenir des résistivités les plus élevées possibles.

Dans le cas du ferrite de nickel $NiFe_2O_4$ de répartition $(Fe^{3+})[Ni^{2+}Fe^{3+}]$, l'échange d'électron d'un ion Ni^{2+} vers un ion Fe^{3+} , en position octaédrique tous les deux, ne peut se faire, cette fois, sans

modifier la structure, ce qui entraîne une résistivité électrique élevée, et donc un ferrite plus isolant électriquement.

On cherchera donc, pour obtenir les résistivités les plus élevées possibles à utiliser des ferrites possédant majoritairement des ions ferriques (Fe^{3+}) et le moins possible d'ions ferreux (Fe^{2+}).

C'est le cas du ferrite de nickel et de zinc, du moins sous certaines conditions. En effet, un paramètre à prendre en compte est la quantité de fer dans la formulation du ferrite lors de sa synthèse.

Les ions Fe^{2+} dans le ferrite de Ni-Zn n'apparaissent que si l'on synthétise le ferrite en sur-stœchiométrie en fer. Si sa résistivité est très élevée pour une composition en défaut de fer, elle chute drastiquement à la stœchiométrie, lorsqu'apparaissent les premiers ions Fe^{2+} , pour atteindre des valeurs bien plus faibles en excès de fer.

La conduction pour les compositions en défaut de fer est générée par des trous, elle est dite de type p. Pour les compositions en excès de fer, elle est assurée par les électrons et elle est dite de type n. L'effet de la stœchiométrie en fer d'un ferrite $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ est représenté sur la Figure 46.

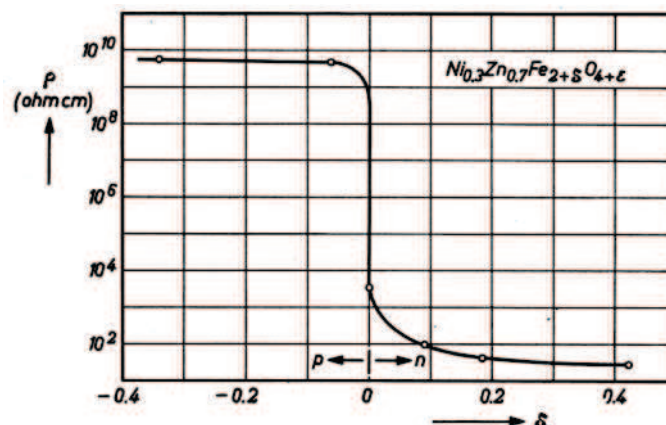


Figure 46 – Résistivité en fonction de la stœchiométrie en fer pour un ferrite $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ fritté à 1250°C sous oxygène [Smi]

L.G. van Uitert a réalisé, dans les années 50, de nombreux travaux sur la résistivité des ferrites. Il a notamment remarqué que la résistivité de certains ferrites, comme le ferrite de nickel, peut être augmentée par l'ajout de faibles quantités d'ions manganèse ou cobalt [Uit2].

En effet, pour des échantillons de ferrites de nickel en sous-stœchiométrie en fer frittés sous oxygène à haute température (entre 1200°C et 1350°C), la conductivité est assurée par un échange d'électrons entre les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} . La substitution par le cobalt permet alors d'éliminer cette conductivité et donc d'augmenter la résistivité du matériau, comme présenté sur la Figure 47.

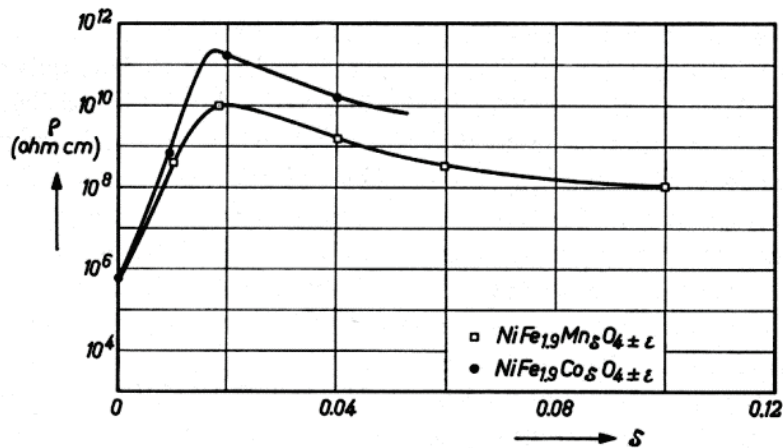


Figure 47 – Effet de la substitution par le manganèse et le cobalt sur la résistivité du ferrite de nickel

5.2. CONDUCTIVITE ET PERMITTIVITE DIELECTRIQUES EN FONCTION DE LA FREQUENCE

La permittivité ε d'un matériau isotrope et linéaire est définie par la formule :

$$\varepsilon = \frac{\vec{D}}{\vec{E}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$$

Avec ε_0 la permittivité du vide (égale à $\frac{c^2}{\mu_0} \approx \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} \text{ F.m}^{-1}$)

ε_r la permittivité relative du matériau

\vec{D} le déplacement électrique

\vec{E} le champ électrique

Analogiquement à la perméabilité magnétique, la permittivité diélectrique s'écrit sous forme complexe en fonction de la fréquence :

$$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) - j \cdot \varepsilon''(f)$$

Cette écriture permet de rendre compte du déphasage entre \vec{D} et \vec{E} , ainsi que des pertes diélectriques dans le matériau. Toujours de manière analogue à l'expression de la perméabilité magnétique, les pertes diélectriques sont ici représentées par la partie imaginaire $\varepsilon''(f)$. Ici également, on parle d'angle de pertes, défini par :

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Ces pertes diélectriques peuvent également s'écrire selon la conductivité $\sigma(\omega)$ en courant alternatif :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \cdot \omega}$$

La Figure 48 montre les variations de la constante diélectrique et de la conductivité en fonction de la fréquence obtenues pour un ferrite $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

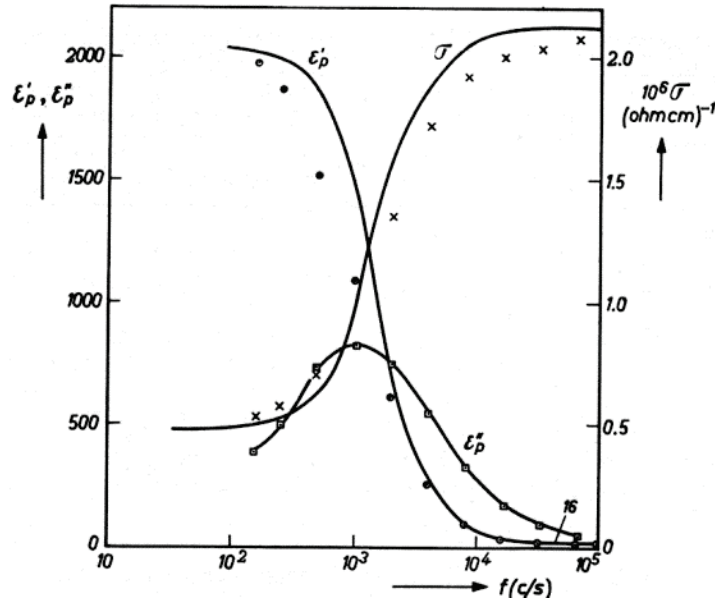


Figure 48 – Permittivité complexe et conductivité d'un échantillon de ferrite $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [Koo]

Les valeurs de ε'' ont été déterminées à partir de σ . Les relaxations de $\varepsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$ peuvent être décrites par des relations de dispersion. En prenant les indices 0 et ∞ pour représenter respectivement les valeurs limites à très basse fréquence et à très haute fréquence, ces relations s'écrivent :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\infty} + \frac{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}$$

Les ferrites possèdent des valeurs de permittivités diélectriques à basse fréquence allant de quelque dizaines pour les plus résistifs (cas du ferrite de nickel) à quelque centaines de milliers pour ceux présentant une faible résistivité (magnétite, ferrite Mn-Zn). A très haute fréquence, leur permittivité est généralement comprise entre 10 et 15.

CHAPITRE III – SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FERRITES SPINELLES

Dans ce chapitre sont décrits la méthode de synthèse des ferrites spinelles réalisés au laboratoire, ainsi que les différentes techniques d'analyse permettant de caractériser les matériaux obtenus, aussi bien d'un point de vue microstructural que physico-chimique ou magnétique.

1. LA TECHNOLOGIE CERAMIQUE

La mise en forme de pièces céramiques peut être subdivisée en trois étapes principales. Premièrement, les différents oxydes dits « précurseurs » qui composent le ferrite doivent être mélangés, broyés puis traités thermiquement afin de synthétiser une poudre d'oxyde ferrimagnétique de composition chimique MeFe_2O_4 .

La seconde étape consiste en la mise en forme de la poudre ainsi obtenue. Enfin, une troisième étape de traitement thermique, le frittage, permet d'obtenir une pièce de matériau céramique magnétique dense. Ces trois étapes et une récapitulation de l'ensemble du procédé céramique sont décrites sur la Figure 49.

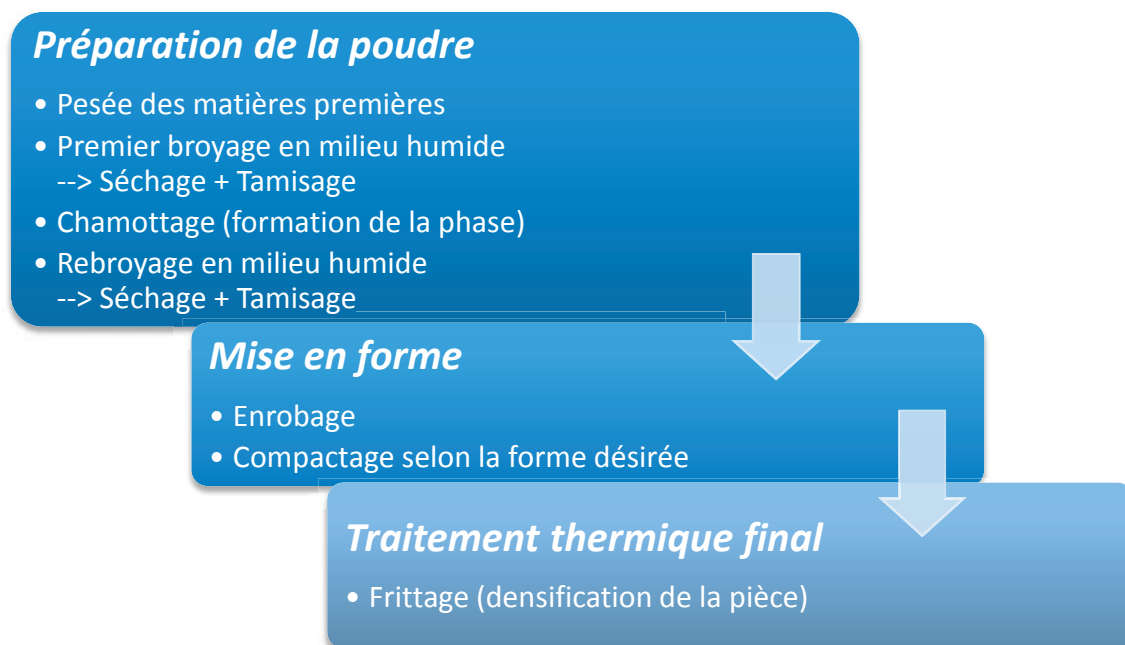


Figure 49 – Description des principales étapes de la synthèse des matériaux céramiques

1.1. PREPARATION DE LA POUDRE

La première étape a pour but de mélanger les différents oxydes métalliques précurseurs. Une attention toute particulière doit être accordée à cette étape, car nous avons vu dans les chapitres précédents que la pureté des oxydes ainsi que leur granulométrie jouait un rôle déterminant dans la densification et les performances des ferrites réalisés par procédé céramique classique. Dans cette partie, chaque point de la première étape de la Figure 49 va être détaillé.

1.1.1. PESEE DES MATIERES PREMIERES

Les matières premières sont sélectionnées en fonction de leur rapport « coût / pureté » et de leur granulométrie. Grâce au calcul de leur masse molaire, elles sont ensuite pesées dans les proportions calculées pour une composition chimique souhaitée.

Il s'agit le plus souvent de poudres d'oxydes correspondant aux ions métalliques présents dans la formulation du ferrite (NiO , Fe_2O_3 , CuO , ZnO ...). Les quantités sont pesées à 0,01 gramme près, grâce à des balances de précision.

On notera également qu'il convient de prendre en compte un coefficient correctif dit de « pertes au feu », qui correspond aux déshydratations et décarbonatations du composé lorsqu'il est porté à haute température. Les masses de poudres à peser seront donc légèrement revues à la hausse, en fonction de ce coefficient, qui diffère selon les oxydes.

1.1.2. PREMIER BROUAGE EN MILIEU HUMIDE : LE BROUAGE EN JARRE

Les matières premières sont ensuite mélangées, puis broyées afin d'homogénéiser le mélange et d'obtenir une poudre plus fine, donc plus réactive. Deux principales méthodes de broyage en milieu humide sont ici utilisées : le broyage en jarre et le broyage par attrition. Le premier broyage est la plupart du temps réalisé sur de grandes quantités de poudre, donc en jarre.

Le mélange des différents oxydes est effectué dans une jarre en acier contenant des billes de broyage en acier inoxydable. La poudre est versée dans la jarre, puis la jarre est remplie d'eau afin de faciliter le mélange.

Dans notre étude, un broyage en jarre est réalisé sur 300g de poudre et 800g de billes de différents diamètres, compris entre 5 et 15mm. La jarre est ensuite mise en rotation à l'aide d'un système de rouleaux, comme représenté sur la Figure 50. Le broyage est alors assuré par écrasement de la poudre par les billes.

Cette étape a pour but d'obtenir le mélange le plus homogène possible et une bonne finesse de poudre. Le mélange est donc effectué pendant 24h. Cependant un temps de broyage aussi long entraîne irrémédiablement une légère pollution de la barbotine par les billes de la jarre qui finissent par s'user.

Il se produit donc une reprise en fer de la composition, qu'il est nécessaire d'estimer et de prendre en compte lors du calcul des pesées, afin d'éviter une sur-stœchiométrie en fer, qui dégraderait les propriétés (via l'augmentation de la résistivité électrique, partie 5.1 du Chapitre II).

Une bonne estimation de cette reprise en fer permet donc de fixer le taux de fer à la stœchiométrie, ou légèrement en-dessous, ce qui présente un intérêt, comme nous le verrons dans la partie 4 du Chapitre IV. La reprise en oxyde de fer a été évaluée, dans le procédé interne au laboratoire, à 4,5 grammes lors d'un broyage en jarre de 24h, et à 1 gramme lors d'un broyage de 30 minutes par attrition.

Pour l'élaboration des ferrites dont ce mémoire fait l'objet, le procédé d'élaboration classique implique un broyage en jarre et un rebroyage par attrition, donc 5,5 grammes seront systématiquement retirés de la quantité d'oxyde de fer intégré au mélange d'oxydes précurseurs, en plus de la quantité retirée pour se trouver en sous-stœchiométrie.

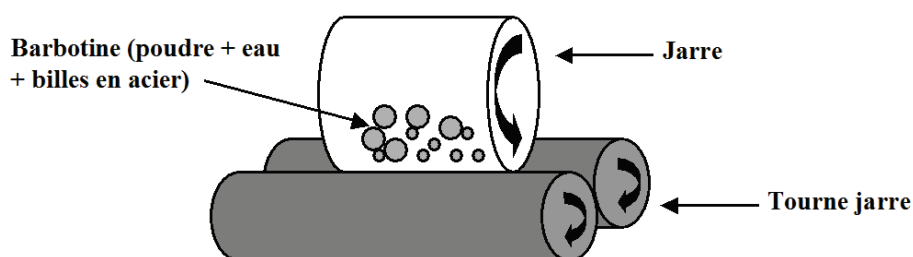


Figure 50 – Schéma de principe du mélange en jarre

Après le premier broyage, la barbotine est récupérée dans un bac, séparée des billes de la jarre grâce à un tamis, rincée à l'eau désionisée afin de récupérer la plus grande partie possible de suspension, puis placée à l'étuve à 90°C, le temps que toute l'eau s'évapore, soit typiquement une nuit.

1.1.3. CHAMOTTAGE DES POUDRES

Après séchage de la suspension, la poudre résiduelle est tamisée à 400 μm , afin de réduire les agglomérats et d'obtenir une poudre fine et homogène. C'est à cette étape que le cobalt est ajouté à la composition. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est introduit dans le mélange, et pour homogénéiser l'ensemble, la poudre est mélangée à sec à l'aide d'un mélangeur IKA, représenté sur la Figure 51.



Figure 51 - Broyeur IKA utilisé pour le mélange à sec du ferrite et de Bi_2O_3 et Co_3O_4

Le mélange d'oxyde est alors soumis à un traitement thermique dit de « chamottage », à une température inférieure à la température de frittage, mais suffisante pour que la poudre réagisse chimiquement à l'état solide et que la phase de ferrite spinelle se forme. Pour les ferrites Ni-Zn-Cu réalisés dans ce travail, le cycle thermique consiste en une montée en température à 200°C/h , un palier de 2h à 800°C , puis une descente à 200°C/h , comme le montre la Figure 52.

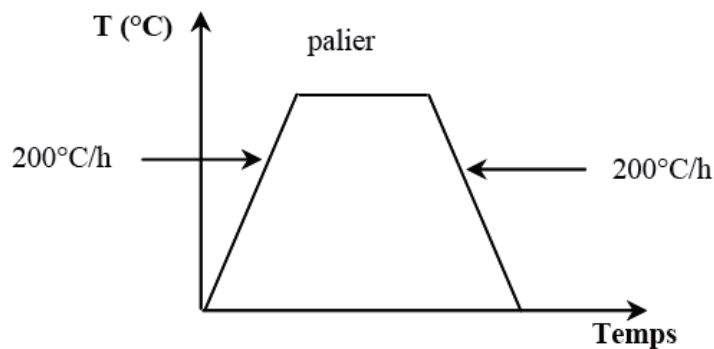


Figure 52 - Profil du cycle thermique de chamottage

A la suite du chamottage, la phase spinelle constitue la grande majorité de la poudre. Si la synthèse n'est pas toujours complète à ce stade, elle le devient pendant le deuxième traitement thermique, le frittage, abordé plus loin. La chamotte, nom donné à la poudre après ce premier traitement thermique, est constituée de gros agglomérats dus à un début de frittage du ferrite à 800°C , qu'il est donc nécessaire de broyer et tamiser une nouvelle fois.

1.1.4. LE BROUAGE PAR ATTRITION

Le broyage par attrition intervient à la suite du chamottage, afin de casser les agglomérats, mais également d'affiner et d'homogénéiser la granulométrie de la poudre de ferrite obtenue. Il est réalisé par un broyeur par attrition. Le bol dans lequel la poudre est broyée est cette fois-ci

vertical, et le mélange est assuré par la rotation d'un bras vertical possédant huit « branches », comme présenté sur la Figure 53.

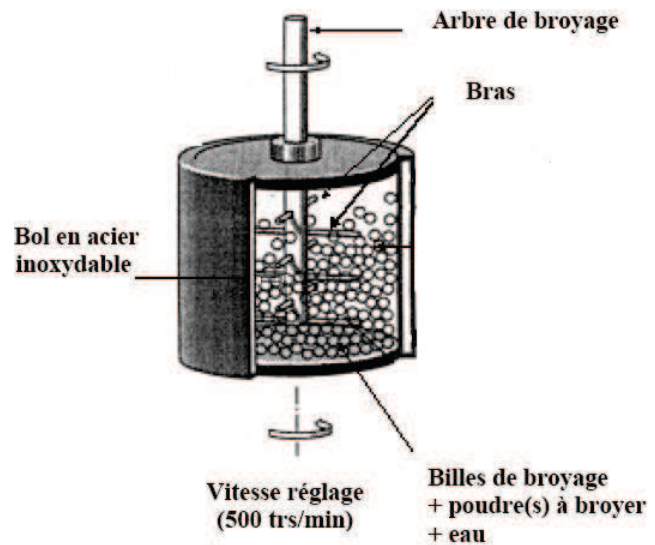


Figure 53 – Broyeur par attrition utilisé au laboratoire et schéma de principe de l'attrition

La quantité de poudre le plus couramment broyée ici est de 50 g, dans 160 mL d'eau désionisée. Les billes sont ici en zircone et plus petites, de l'ordre de 1 mm à 2 mm de diamètre, et le bras entraînant la rotation tourne à 500 tours/min. La poudre est ici non seulement écrasée, mais aussi cisailée entre les billes qui se frottent et s'entrechoquent.

L'énergie apportée par le mouvement rapide du bras immergé dans la suspension et les billes est bien supérieure à celle du broyage en jarre, le temps de broyage s'en voit alors diminué. Dans notre cas, un broyage de 30 minutes à 500 tours/min suffit. Suite à ce nouveau broyage, de manière analogue au premier, la poudre est récupérée, séparée des billes par un tamis, rincée, puis placée à l'étuve. Une fois sèche, elle est tamisée à 400 μm .

La poudre récupérée est en effet fine, homogène, et pour la majeure partie, formée de la phase spinelle. C'est à cette étape du procédé qu'intervient l'ajout d'oxydes fondants dans le matériau céramique. Afin d'atteindre des températures de frittage d'environ 900°C, qui nous permettrait de pouvoir cofritter le ferrite avec de l'argent, comme expliqué dans le Chapitre I, de l'oxyde de bismuth est ajouté à la composition.

Cet ajout se fait par mélange à sec, dans le mélangeur IKA utilisé pour le mélange de l'oxyde de cobalt avec la composition. Après l'étape du rebroyage de la chamotte, avec intégration d'oxyde fondant ou non, la poudre peut être enrobée afin d'être mise en forme.

1.2. MISE EN FORME DES PIECES

1.2.1. ENROBAGE

Avant de pouvoir compacter la poudre dans de bonnes conditions, il est nécessaire d'améliorer sa cohésion pour assurer la tenue mécanique de la pièce crue pressée. Elle consiste en l'ajout d'une solution organique liante en faible quantité, 0,15% en masse, à un lot de poudre, pouvant aller de 1 g à 50 g.

Dans la plupart des cas, 2 g étant nécessaires à la réalisation de deux tores, 5 g de poudre est enrobé pour la caractérisation magnétique. La solution ajoutée est constituée d'alcool, qui permet une bonne dispersion de l'enrobant, et de plastifiants: du « butvar » (une résine commerciale de polyvinyle de butyrale), et du di-butyl-phtalate.

La poudre obtenue est à nouveau placée à l'étuve pendant un temps minimal de 2 h, après lequel l'alcool s'est évaporé et la poudre enrobée est prête, après tamisage pour éliminer les agglomérats les plus gros, à être compactée.

1.2.2. MISE EN FORME DE LA PIECE CRUE

Il existe plusieurs moyen de compacter une poudre céramique en vue de la réalisation d'un échantillon fritté. Les deux types de compactages principaux utilisés au laboratoire sont le pressage uniaxial et le pressage isostatique.

1.2.2.1. LE PRESSAGE UNIAXIAL

Le pressage uniaxial requiert l'utilisation d'un moule en acier de la forme désirée. Dans notre cas, le plus souvent nous utiliserons un moule toroïdal, représenté sur la Figure 54, le tore étant le format préférentiel pour réaliser des mesures bobinées.



Figure 54 – Moule en acier utilisé pour la réalisation de tores

La pression sur la presse uniaxiale est réglée de manière à presser les échantillons à $1,5\text{T/cm}^2$, valeur suffisante pour obtenir un compactage satisfaisant. Les frottements de la poudre contre la

paroi du moule entraînent une hétérogénéité de la densité de la pièce crue, donc un frittage progressif et des « paliers » de pression suffisamment longs sont appliqués afin de libérer une partie des contraintes.

Chaque échantillon est donc pressé pendant 15 secondes, trois fois, en retournant le moule. De plus, la pression ne doit pas être plus élevée que $1,5\text{T/cm}^2$, au-delà de laquelle les contraintes deviennent trop élevées, entraînant une fissuration de la pièce crue lors du démoulage.

1.2.2.2. LE PRESSAGE ISOSTATIQUE

Moins utilisé dans ces travaux de thèse, le pressage isostatique présente l'avantage de compacter de la poudre dans toutes les directions de l'espace. La poudre est placée dans une membrane en latex immergée dans un liquide. La presse isostatique comprime le fluide, compactant la poudre, généralement sous forme de barreau.

L'enrobage est ici non nécessaire, ce qui présente un autre avantage en termes d'homogénéité de la pièce crue pressée. Cependant, une étape d'usinage du barreau obtenu est indispensable afin d'obtenir le format désiré. La majeure partie des caractérisations nécessitant un format torique, le pressage uniaxial a été dans cette étude privilégié.

Pour certains formats plus complexes, tels que les pots de format ER11 réalisés avec les compositions élaborées en laboratoire, le pressage isostatique sera utilisé et les barreaux seront pas la suite usinés. La Figure 55 représente les deux formats principaux utilisés.

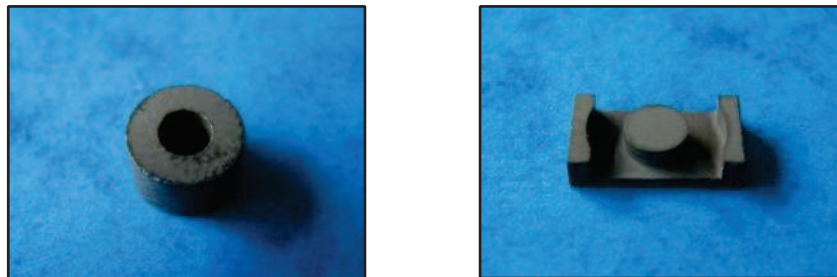


Figure 55 – Formats principalement utilisés : les tores (à gauche) et les pots ER11 (à droite)

1.3. TRAITEMENT THERMIQUE FINAL : LE FRITTAGE

Le but du frittage est de densifier le matériau céramique préalablement formé, et d'achever la formation de la phase cristalline spinelle apparue après le chamottage. Le matériau est soumis à un cycle thermique composé d'une rampe à faible vitesse jusqu'à 500°C , appelée « déliantage », permettant d'éliminer les composés organiques toujours présents dans la pièce crue après enrobage et pressage. La faible vitesse de montée en température permet l'évaporation des produits organiques sans générer des fissures dans le matériau pressé. La montée en

température passe à 200°C/h à partir de 500°C, après le déliantage, jusqu'à la température de frittage, où un palier de 2h est effectué.

Enfin, une descente à 200°C/h permet à l'échantillon de refroidir, jusqu'à la température ambiante à laquelle il est récupéré dans le four. Le cycle thermique est récapitulé sur la Figure 56. Dans le cas des ferrites Ni-Zn-Cu-Co pour intégration de puissance, l'ajout d'oxyde de bismuth permet d'obtenir un matériau dense avec un palier à 900°C pendant 2h.

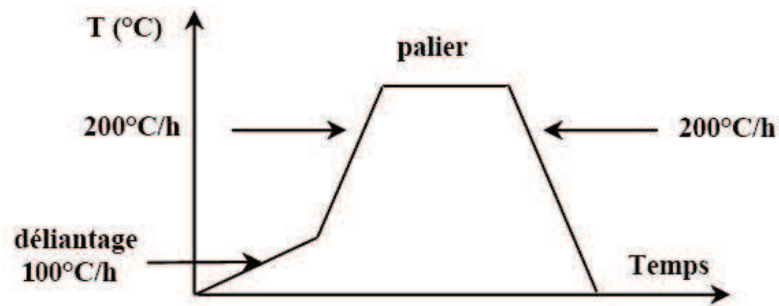


Figure 56 - Cycle thermique du frittage de ferrites

Plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent au sein de la poudre pendant la montée à 200°C/h et le palier. Tout d'abord, on constate l'apparition de liaisons entre les grains, entraînant une consolidation du matériau et une diminution du volume de la pièce.

Il y a par la suite diffusion en volume et en surface des grains entre eux, grâce à ces liaisons. On constate alors un grossissement des grains, et la porosité ouverte est progressivement éliminée, afin d'obtenir un matériau dense. Ces différentes étapes sont présentées sur la Figure 57.

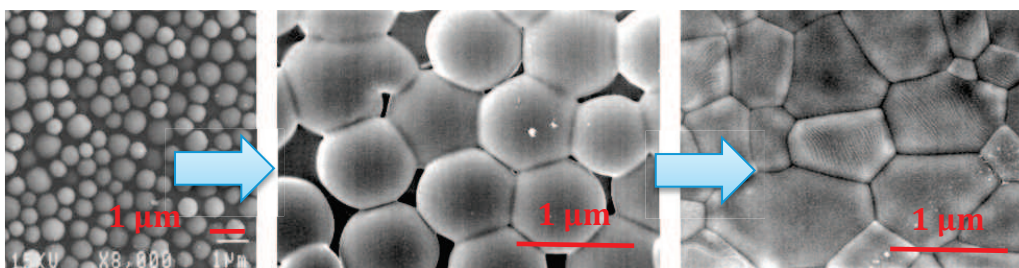


Figure 57 - Micrographie d'une poudre céramique au cours de sa densification

C'est donc la dernière étape, le palier à haute température, qui détermine la taille des grains. C'est pour éviter une surcroissance cristalline que la durée de ce palier ne dépasse pas 2h, car en effet, si l'on cherche à obtenir le matériau le plus dense possible, des grains trop gros détérioreraient les performances du ferrite.

La descente en température ne doit pas non plus être négligée, c'est au cours de cette étape que des contraintes thermomécaniques peuvent apparaître, dues au retrait de la pièce céramique, ou dans le cas de cofrittages, à la différence de coefficient de dilatation entre deux matériaux cofrittés.

Eviter une descente brusque en température permet d'éviter ce genre de contraintes, pouvant avoir pour effet d'induire une anisotropie par magnétostriction, voire dans le pire des cas, de générer des fissures. Après un frittage dans de bonnes conditions, la densité finale atteint 90% à 95% de la densité théorique.

2. METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATIONS

2.1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

2.1.1. MESURES DE DENSITE

Lorsqu'un échantillon vient d'être fritté, une première mesure rapide permettant d'estimer la bonne densification du ferrite est la mesure de sa masse volumique, appelée pas abus de langage « densité » par les céramistes. Deux méthodes sont utilisées pour mesurer la densité d'un matériau après frittage, la méthode géométrique classique, dans le cas de formats dont le volume est calculable facilement (tores, pavés, pastilles...), et la méthode hydrostatique pour les échantillons de forme mal définie.

2.1.1.1. MESURE DE DENSITE DIMENSIONNELLE

Dans le cas de géométries aisément calculables, de pièces possédant des formes et des dimensions régulières, la masse volumique est calculée par pesée de précision et par mesure des cotes au pied à coulisse. La densité est alors calculée avec une incertitude inférieure à 2%. Dans le cas d'un cylindre, elle se calcule par la relation :

$$\rho = \frac{m}{h \cdot \left(\phi^2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} \right) \right)}$$

Dans le cas d'un tore, la formule à appliquer est :

$$\rho = \frac{m}{h \cdot \left(\phi_{ext}^2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} \right) - \phi_{int}^2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} \right) \right)}$$

Avec m la masse de l'échantillon

h la hauteur de la pièce

ϕ le diamètre du cylindre

ϕ_{ext} le diamètre extérieur du tore

ϕ_{int} le diamètre intérieur du tore

2.1.1.2. MESURE HYDROSTATIQUE

Cette mesure est plus élaborée mais elle permet de mesurer la masse volumique d'un échantillon quelle que soit sa forme. Se basant sur le principe de la poussée d'Archimède, il s'agit ici de mesurer la masse de l'échantillon dans l'air m_{air} , puis immergé dans l'eau m_{eau} lorsqu'il est suspendu à un fil de cuivre dont on relève la masse m_{fil} . La densité se calcule via la relation, avec ρ_{H_2O} la masse volumique de l'eau à la température de mesure :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}} \cdot \rho_{H_2O}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}} + m_{\text{fil}}}$$

2.1.2. MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE : BET

Une mesure utile pour caractériser des poudres de ferrites ou des oxydes précurseurs est la mesure BET, du nom des inventeurs Brunauer, Emmett et Teller, permettant de calculer leur surface spécifique. La surface spécifique d'une poudre représente la surface réelle d'une poudre par unité de masse. Plus elle est élevée, plus la poudre est composée de grains fins. Il est donc utile de réaliser ce genre de mesure après un broyage, afin de rendre compte de la finesse de la poudre broyée.

La méthode consiste à faire circuler un mélange d'un gaz adsorbable, souvent de l'azote, et d'un gaz inerte non adsorbable, dans une fiole contenant une masse de poudre à caractériser, préalablement dégazée, et placée à environ 150°C, afin d'accélérer le dégazage. La circulation de gaz est continue et le flux est constant. La fiole est ensuite refroidie brusquement en la plongeant dans de l'azote liquide, l'échantillon adsorbe alors de l'azote gazeux. Finalement, la fiole est réchauffée tout aussi brusquement à température ambiante, libérant l'azote adsorbé par l'échantillon. L'appareil utilisé, le Micrometrics Flowsorb II 2300 présenté sur la Figure 58, permet d'obtenir la surface de gaz désorbée A_{des} par l'échantillon.

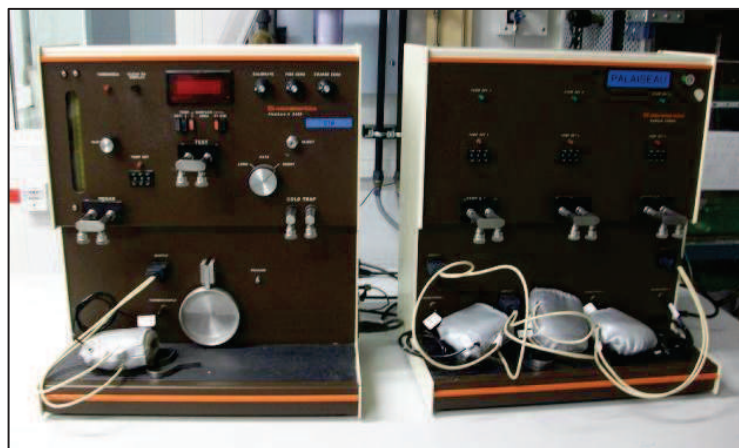


Figure 58 – Appareil de mesure de surface spécifique

La pesée de la poudre après adsorption/désorption permet de calculer la surface spécifique grâce à la formule :

$$S_{spé} = \frac{A_{des}}{m_{des}}$$

2.1.3. ANALYSES THERMOMECHANIQUES

Afin de comprendre les mécanismes intervenant au cours du frittage, il est utile de caractériser le matériau compacté en température. Parmi ces mesures, la mesure thermomécanique permet de rendre compte des variations de volume au cours du traitement thermique d'une pièce crue.

L'échantillon testé est pressé de la même manière que les échantillons avant frittage classique, généralement sous forme cylindrique. L'appareil utilisé au laboratoire est un TMA de Setaram. Il permet de monter jusqu'à 1500°C et de travailler sous différentes atmosphères. L'échantillon est placé dans un tube en alumine, à l'intérieur duquel se trouve un palpeur qui va se poser sur l'échantillon et enregistrer les variations de dimensions.

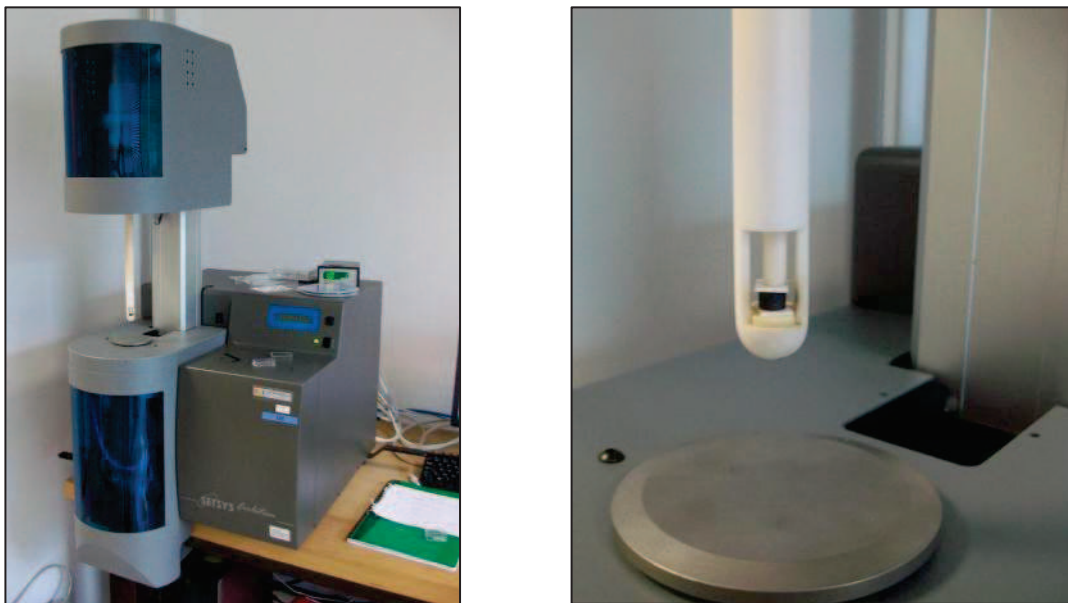


Figure 59 – Appareil SETSYS Evolution pour mesures dilatométriques

2.1.4. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES (ATD/ATG)

Parallèlement à l'analyse thermomécanique qui mesure la variation des dimensions d'un échantillon lors du frittage, l'ATG, l'analyse thermogravimétrique (en anglais thermogravimetric analysis, TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, durant un cycle thermique complet.

L'appareil utilisé au laboratoire est un SDT 2960 de TA instruments. Il permet de réaliser des analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG, ATD) d'une faible quantité de

poudre chamottée. L'analyse thermodifférentielle se base sur la comparaison de la variation de masse de l'échantillon mesuré avec un étalon connu, dans notre cas de l'alumine. Deux creusets sont placés dans l'appareil, comme illustré sur la Figure 60, l'un avec la référence d' Al_2O_3 , l'autre avec le ferrite à caractériser.

La variation de masse de l'échantillon peut renseigner sur la stabilité et l'évolution de la phase formée, en décelant des pertes de masse spécifiques à des températures du cycle données. Ici également, la mesure peut se réaliser sous différentes atmosphères tels que l'oxygène, l'air, ou l'azote. Les variations étant parfois infimes, l'analyse thermogravimétrique nécessite une mesure précise de la température et de la masse.



Figure 60 – Appareil SDT 2960 pour analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles

2.2. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES

2.2.1. ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une technique permettant de déterminer la ou les phases cristallines en présence dans un échantillon, qu'il soit sous forme de poudre ou de matériau densifié. Elle permet également de déceler les éventuelles phases parasites.

Le diffractomètre à rayons X est constitué d'un tube à RX, lui-même constitué d'une anticathode à cible métallique (en cuivre ou cobalt), soumise à un bombardement d'électrons. Les électrons sont très énergétiques et excitent les atomes de la cible métallique, les éjectant. Le métal revient alors à l'équilibre, entraînant la création de photons d'énergie caractéristique des niveaux énergétiques des atomes de la cible métallique.

Les photons X sont donc projetés sur l'échantillon et interagissent avec ses atomes. Ils créent un champ électrique qui fait vibrer les électrons à la fréquence d'oscillation de l'atome, entraînant un phénomène de diffraction des électrons, qui rayonnent dans toutes les directions de l'espace. Les ondes de ces rayons X sont de même fréquence, mais de phase variable. Elles génèrent des interférences, produisant un phénomène de diffraction.

Les rayons diffractés par l'échantillon bombardé sont ensuite captés par un détecteur angulaire qui enregistre des pics d'intensité aux angles caractéristiques du matériau analysé, comme décrit sur la Figure 61.

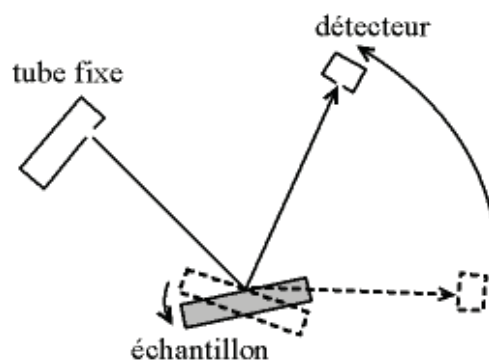


Figure 61 – Schéma de principe du diffractomètre à rayons X

L'analyse du spectre de diffraction obtenu, en «nombre de coups» en fonction de l'angle d'incidence, par comparaison avec les bases de données contenant les fiches JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), permet de définir la ou les phases présentes dans le matériau. Le logiciel de traitement de données utilisé au laboratoire est le logiciel EVA, édité par Brucker. Le diffractomètre utilisé au laboratoire est un Empyrean de PANalytical.

2.2.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La méthode d'imagerie la plus couramment utilisée pour analyser l'état de surface et l'aspect des grains d'une poudre ou d'un matériau massif est la microscopie électronique à balayage, ou MEB.

Dans le cas d'un matériau massif dense, l'observation des grains nécessite un polissage et un traitement thermique particulier. Le polissage fin permet d'obtenir une surface parfaitement plane, indispensable à une observation dans de bonnes conditions.

De plus, le matériau doit subir une attaque thermique, constituée d'une rampe jusqu'à la température de frittage, à laquelle les joints de grains se démarquent, puis d'une trempe thermique en sortant le matériau à la température de frittage directement du four et en le plongeant dans de l'eau à température ambiante.

Ce choc thermique peut entraîner l'apparition de fissures sur la surface polie, mais l'objectif principal est de révéler les joints de grains. Enfin, préalablement à l'analyse MEB, le matériau poli est métallisé par dépôt de quelques couches atomiques d'un mélange or/palladium. Une analyse MEB sur un échantillon poli, traité thermiquement et métallisé permet une bonne observation des grains de la céramique.

Le microscope électronique à balayage utilisé au laboratoire est un Hitachi S4000, présenté sur la Figure 62. Il est constitué d'un canon à électrons, qui bombarde un échantillon placé dans une chambre sous vide.

Le choc entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon entraîne l'émission de différentes particules, analysées par différents détecteurs, afin de reconstituer une image électronique en deux dimensions de la surface de l'échantillon, qu'il soit sous forme de poudre sur support métallique adapté ou d'échantillon massif.

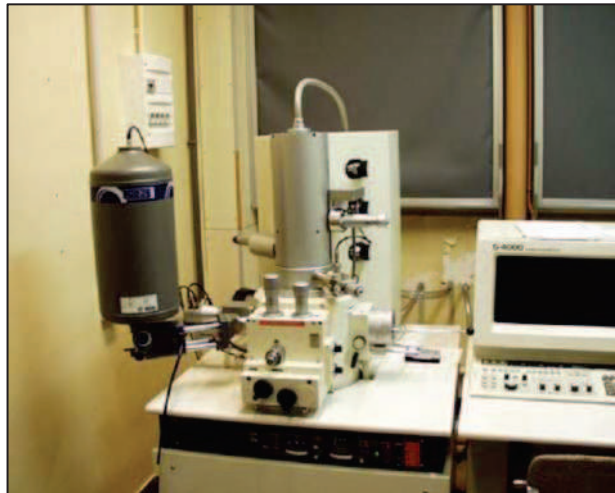


Figure 62 – Microscope électronique à balayage Hitachi S4000

La microscopie électronique à balayage peut être couplée avec une analyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Cette technique se base, analogiquement à la diffraction des rayons X, sur l'excitation des atomes de la surface qui perdent un électron secondaire pour émettre, afin de revenir à l'équilibre, un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome.

La détection de ce dernier permet d'analyser les éléments chimiques présents sur une zone précise ciblée lors d'une analyse MEB. Les deux analyses conjointes permettent donc non seulement l'identification des éléments présents, mais aussi leur quantification.

2.3. CARACTERISATIONS MAGNETIQUES

Les caractérisations magnétiques réunissent les mesures réalisées sur les poudres chamottées ou les échantillons frittés. Elles ont été composées, au cours de ces travaux de thèse, de mesures

d'aimantation à saturation, de perméabilité initiale complexe en fréquence, de perméabilité d'amplitude, et des pertes totales en puissance, en fréquence et en température.

2.3.1. MESURE DE L'AIMANTATION A SATURATION

Cette mesure est un moyen rapide de vérifier, après frittage, que la phase magnétique s'est bien formée. Elle peut donc se réaliser aussi bien sur un morceau d'échantillon fritté de petite taille, de masse généralement inférieure à 1 gramme, que sur une toute aussi faible quantité de poudre synthétisée après chamottage, contenue dans un récipient non magnétique, dans notre cas du plastique.

Cette mesure se fait sur une balance magnétique, représentée sur la Figure 63, constituée d'un balancier en plastique oscillant entre deux aimants, générant chacun 0,77 tesla. L'échantillon est accroché au balancier à hauteur des deux aimants. La mesure se fait en passant l'échantillon au travers du fort champ magnétique généré par les aimants, afin de le saturer.



Figure 63 – Banc de mesure de l'aimantation à saturation : la balance magnétique

L'aimantation de l'échantillon entraîne une variation du flux magnétique, convertie en signal électrique. Cette variation étant proportionnelle à l'aimantation à saturation de l'échantillon, il est nécessaire de la corrélérer avec une mesure d'échantillon référence dont l'aimantation est connue. L'affichage analogique de l'intégrateur affiche donc une déviation, notée $S_{éch}$:

$$S_{éch} = k \cdot \sigma_{éch} \cdot m_{éch}$$

Avec $S_{éch}$ la déviation lue sur l'intégrateur

$\sigma_{éch}$ le moment magnétique par gramme de l'échantillon en $A.m^2/g$

$m_{éch}$ la masse de l'échantillon en g

k la constante de proportionnalité, qui dépend du montage

Similairement, la déviation de la référence est relevée. La connaissance du moment magnétique massique de l'étalon permet donc de calculer celui de l'échantillon à caractériser, suivant la relation :

$$\sigma_{ech} = \frac{S_{ech}}{m_{ech}} * \frac{m_{référence} \cdot \sigma_{référence}}{S_{référence}}$$

Avec σ_{ech} et $\sigma_{référence}$ en A.m²/g

m_{ech} et $m_{référence}$ en g

S_{ech} et $S_{référence}$ en m²

On notera que l'on peut obtenir la valeur de l'aimantation M_s à saturation en Tesla avec la relation suivante :

$$M_s = \sigma_{ech} \cdot d_{th} \cdot \frac{4\pi}{1000}$$

2.3.2. MESURE DE LA PERMEABILITE INITIALE COMPLEXE

Une caractéristique essentielle des ferrites est la perméabilité. Lors de l'élaboration d'une composition de ferrite, le spectre de perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence est en effet systématiquement relevé.

Cette mesure est réalisée grâce à un impédancemètre utilisé en ligne coaxiale. L'impédancemètre utilisé au laboratoire pour les mesures de perméabilité est un HP 4291A, et permet de mesurer de nombreuses propriétés d'un échantillon bobiné, telles que son inductance, son coefficient de surtension, sa résistance AC, ou son module d'impédance. Il fonctionne sur une gamme de fréquence s'étendant de 1 MHz à 1,8 GHz. Ces mesures sont réalisées sur des échantillons de ferrites frittés.

Après étalonnage, la mesure de l'impédance de la cellule contenant le tore magnétique permet d'obtenir le module et la phase θ :

$$Z(\omega) = R_s + j\omega L_s = Z'(\omega) - j.Z''(\omega) = |Z| \cdot e^{-j\theta}$$

Avec Z l'impédance

L_s l'inductance série de l'échantillon en H

ω la pulsation en rad/s

R_s la résistance série en Ω

θ la phase en °

Ces paramètres permettent de déduire les parties réelles $\mu'(\omega)$ et imaginaires $\mu''(\omega)$ de la perméabilité initiale complexe :

$$\mu'(\omega) = \frac{2\pi}{\mu_0 \cdot h} \cdot L_s \cdot \left[\ln\left(\frac{\phi_{ext}}{\phi_{int}}\right) \right]^{-1}$$

$$\mu''(\omega) = \tan(\delta) \cdot \mu' = \frac{R_s}{L_s \cdot \omega} \cdot \mu'(\omega)$$

Avec Φ_{ext} le diamètre externe du tore en m

Φ_{int} le diamètre interne du tore en m

h la hauteur du tore en m

μ_0 la constante magnétique égale à $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$

2.3.3. MESURE DE LA PERMEABILITE D'AMPLITUDE

Si la mesure en ligne coaxiale permet de calculer la perméabilité initiale complexe en fréquence, pour avoir une estimation de l'évolution de la perméabilité lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique de plus forte amplitude, il est nécessaire d'utiliser un impédancemètre, dans notre cas un HP 4194A, dont le niveau peut être contrôlé. On réalise alors une mesure d'inductance série L_s sur un échantillon bobiné, généralement avec du fil de cuivre. Différents diamètres de fil peuvent être utilisés, de 40 μm à plus de 400 μm .

La mesure d'inductance permet d'obtenir une valeur de perméabilité d'amplitude μ_a , grâce à la relation :

$$\mu_a = \frac{2 \cdot \pi \cdot L_s}{\mu_0 \cdot h \cdot N^2 \cdot \log\left(\frac{\phi_{ext}}{\phi_{int}}\right)}$$

2.3.4. MESURE DES PERTES TOTALES EN PUISSANCE ET EN TEMPERATURE

2.3.4.1. MESURE AU WATTMETRE

La mesure de pertes totales en puissance est la caractérisation principale renseignant des performances d'un ferrite pour son utilisation en puissance. Les pertes totales représentent la puissance dissipée par un composant soumis à une induction donnée, à une fréquence donnée.

Afin de mesurer ces pertes, l'échantillon doit être bobiné d'un nombre N de spires. On applique alors une tension sinusoïdale $U(\omega) = U_0 \cdot \cos(\omega t)$ de forte amplitude. Les pertes du matériau

bobiné induisent alors un déphasage ϕ entre le courant et la tension appliquée, et la puissance dissipée par le composant est calculée grâce à la formule :

$$P = U_{eff} . I_{eff} . \cos \phi$$

Avec U_{eff} la valeur efficace de la tension en V

I_{eff} la valeur efficace du courant traversant l'échantillon en A

ϕ le déphasage courant/tension en °

Le courant et la tension dépendent du nombre de spire du composant, des dimensions effectives, ainsi que de l'induction et du champ appliqué, et sont donnés respectivement par le théorème d'Ampère et la loi de Faraday :

$$I_{eff} = \frac{H_{eff} . l_e}{N} \quad / \quad U_{eff} = N . S_{eff} . \omega . B_{eff}$$

Avec H_{eff} le champ magnétique généré par les N spires en A/m

l_e la longueur effective du circuit magnétique en m

N le nombre de spires

U_{eff} la tension appliquée aux bornes de l'échantillon en V

S_{eff} la surface effective de l'échantillon

ω la pulsation en rad/s

B_{eff} l'induction efficace en T

La formule permettant de calculer les pertes volumiques P_v (en W/m³) s'écrit alors :

$$P_v = \frac{\pi . f . B_0^2 . \cos \phi}{\mu_a}$$

Avec B_0 l'induction crête en T

μ_a la perméabilité d'amplitude

Le banc de mesure est constitué, de gauche à droite sur la Figure 64 :

- d'un générateur **(1)** à haute fréquence HP 3314A fonctionnant jusqu'à 20 MHz
- d'un amplificateur de puissance **(2)** KALMUS 155LCR fonctionnant de 5 kHz à 10 MHz
- d'un atténuateur **(3)** RF 3dB permettant de limiter la puissance réfléchie vers l'amplificateur
- d'un volt-ampère-watt-mètre (V-A-W) analogique **(4)** Clark-Hess 258 fonctionnant jusqu'à 2 MHz, qui permet de réguler la tension appliquée aux bornes de l'échantillon et d'afficher la puissance dissipée

- d'une sonde de courant torique **(5)** TC 411 placée en série, permettant de mesurer le courant, pouvant être affiché sur le V-A-W

L'échantillon bobiné est branché aux bornes du V-A-W, en rouge et vert à l'extrême droite de la Figure 64 **(6)**. La tension appliquée est calculée selon l'induction désirée grâce à la loi de Faraday citée plus haut, la fréquence est déterminée par le générateur HF, et les pertes totales, qu'il convient de diviser par le volume de l'échantillon pour obtenir les pertes volumiques, sont relevées sur l'affichage analogique du V-A-W.

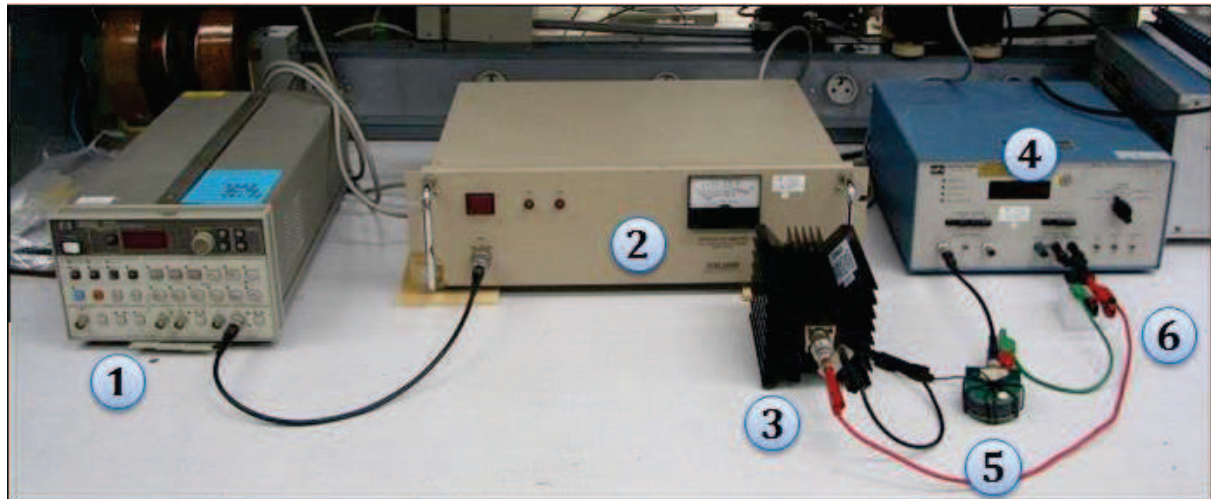


Figure 64 – Banc de mesure utilisé pour les mesures de pertes totales en puissance

Les pertes totales d'un ferrite Ni-Zn-Cu varient en fonction de plusieurs paramètres, dont les principaux sont la fréquence, l'induction appliquée, et la température. Les allures des courbes typiquement observées pour les ferrites Mn-Zn sont représentées sur la Figure 65.

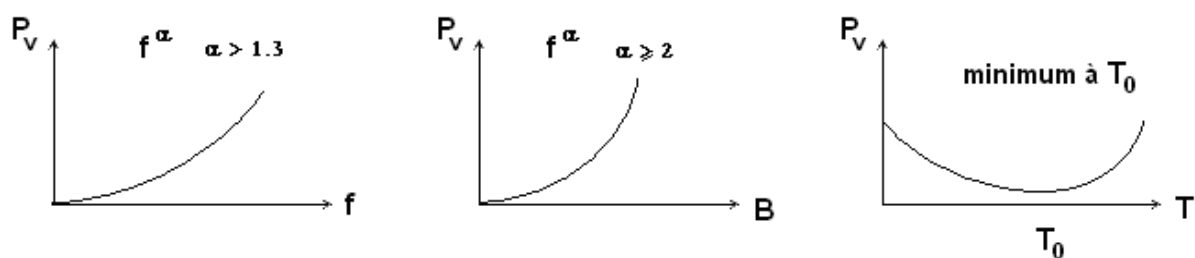


Figure 65 – Variation des pertes totales d'un ferrite en fonction de la fréquence, de l'induction appliquée et de la température

On remarquera lors des mesures des matériaux en laboratoire que l'exposant α de la fréquence et de l'induction n'est pas fixe, et peut varier autour de 2 pour la variation en fréquence à induction fixe, et pour des valeurs légèrement inférieures à 2 pour la variation de l'induction à fréquence fixe.

2.3.4.2. APPAREIL B-H ANALYZER SY-8218 DE IWATSU

Une autre technique pour mesurer les pertes a été envisagée à la fin de ces travaux de thèse. Le laboratoire a fait l'acquisition d'un analyseur B/H, le modèle SY-8218 du concepteur japonais Iwatsu. Le principe de cet appareil consiste en l'application d'un champ magnétique H à un échantillon en utilisant la méthode du double bobinage, comme présenté sur la Figure 66.

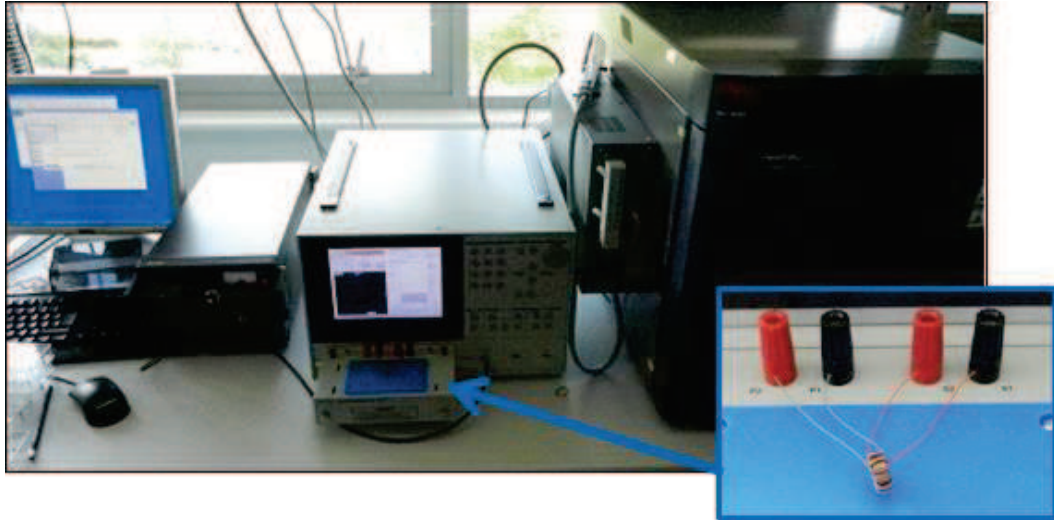


Figure 66 – De gauche à droite : Ordinateur pour pilotage et enregistrement des données, générateur amplificateur de signal, analyseur B/H avec tore bobiné, étuve programmable

L'analyseur s'accompagne d'un support pour l'échantillon, d'un générateur amplificateur de signal fonctionnant de 10 Hz à 10 MHz et d'une étuve programmable permettant les mesures de plusieurs échantillons en simultanée, de -30°C à $+150^{\circ}\text{C}$.

L'appareil mesure l'induction générée par le champ magnétique dans l'échantillon et permet d'afficher le cycle d'hystérésis de $B(H)$ correspondant, ainsi que toutes les données pouvant être calculées à partir de H , B , la fréquence f , le nombre de spires et les dimensions effectives de l'échantillon. Cet appareil permet donc non seulement de mesurer les pertes du noyau magnétique, mais également la perméabilité initiale complexe, la perméabilité d'amplitude, l'inductance, le champ coercitif, etc...

Le bobinage primaire (constitué de N_1 spires) sert à l'excitation magnétique du matériau et le bobinage secondaire (constitué de N_2 spires) à la détection de la densité de flux magnétique. La Figure 67 montre un schéma de principe de la mesure d'un échantillon avec cet appareil.

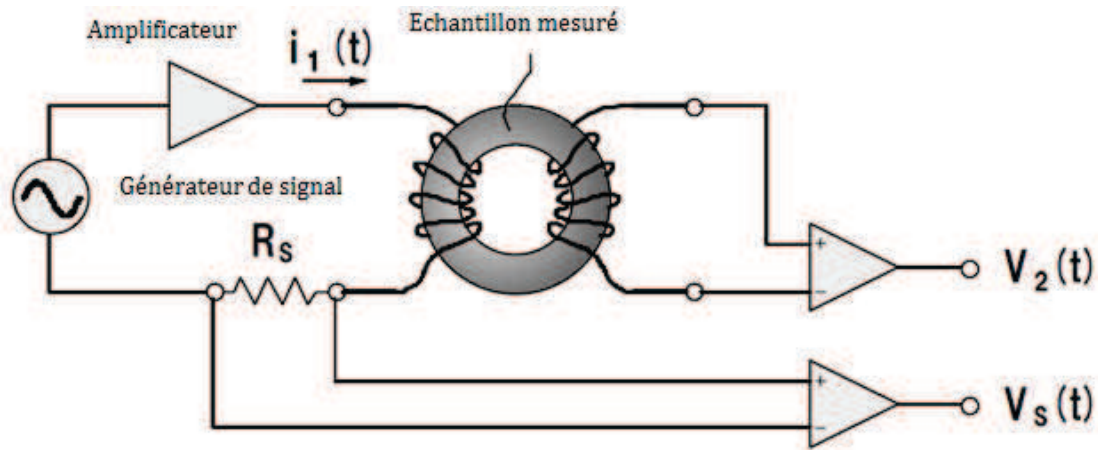


Figure 67 – Schéma de principe de la mesure d'un tore avec le SY-8218

Comme le wattmètre utilisé dans la méthode décrite précédemment, l'analyseur B/H s'accompagne d'un générateur de signal et d'un amplificateur de puissance. L'amplification du signal permet de générer un courant d'excitation i_1 dans le bobinage primaire. Ce signal $i_1(t)$ est converti en une tension $V_s(t)$ grâce à la résistance R_s intégrée à l'analyseur. Une tension induite $V_2(t)$ est également générée aux bornes du bobinage secondaire.

Le champ magnétique $H(t)$ est alors calculé par l'appareil selon la formule ci-dessous :

$$H(t) = \frac{N_1 \cdot i_1(t)}{L_e} = \frac{N_1 \cdot V_s(t)}{L_e \cdot R_s}$$

L'induction $B(t)$ est quant à elle obtenue par la formule :

$$B(t) = \frac{1}{N_2 \cdot A_e} \int_0^t V_2(\tau) d\tau$$

Avec A_e la section effective du tore

V_e le volume effectif de l'échantillon

L_e la longueur magnétique effective

Cet appareil n'ayant été disponible que pendant les derniers jours de travaux, il n'a été que très peu utilisé dans les études décrites dans ce mémoire. Quelques mesures vérificatives ont néanmoins été réalisées sur des échantillons élaborés pendant cette thèse et des pertes très proches des mesures au wattmètre ont été obtenues, confirmant la justesse des résultats.

L'analyseur B/H SY-8218, de par sa large bande fréquentielle, le grand nombre de paramètres mesurables, sa possibilité de travailler en température et sur plusieurs échantillons en simultanée, sa simplicité et sa rapidité d'exécution, sera utilisé plus largement dans les travaux futurs du laboratoire.

CHAPITRE IV – OPTIMISATION DU MATERIAU MAGNETIQUE

1. AJOUTS ET SUBSTITUTIONS

Les ferrites Ni-Zn possèdent des propriétés qui correspondent à une utilisation à haute puissance et haute fréquence. Ils possèdent une résistivité très élevée, une aimantation à saturation élevée et une perméabilité pouvant être relativement faible, utile dans le cas d'inductances.

Cependant l'utilisation et l'intégration des ferrites Ni-Zn en puissance entraînent certains problèmes qu'il est nécessaire de corriger grâce à l'ajout de différents oxydes, dont l'oxyde de cuivre, l'oxyde de bismuth et l'oxyde de cobalt.

Leur intérêt et leur effet sur le matériau ont fait l'objet de différents travaux de recherche, décrits dans l'état de l'art de ce mémoire. Cette partie s'intéresse aux ajouts et aux substitutions réalisées dans les ferrites Ni-Zn préparés au laboratoire.

1.1. AJOUT D'OXYDE DE CUIVRE CUO

L'ajout d'oxyde de cuivre dans les ferrites Ni-Zn se justifie dans le cas de l'intégration microcomposants électronique. En effet, il permet de fritter le ferrite à des températures nettement plus basses que celles des ferrites Ni-Zn, permettant ainsi le cofrittage avec des conducteurs métalliques, dont la température de fusion est inférieure à la température de frittage du ferrite sans cuivre.

Cependant, s'il permet de réduire la température de frittage du ferrite, cela se fait au détriment de ses propriétés magnétiques. En effet, le ferrite de cuivre possède un faible moment magnétique à saturation, d'environ $25 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ à 20°C , et une température de Curie avoisinant les 455°C [Smi].

L'aimantation et la température de Curie d'un ferrite Ni-Zn-Cu sont donc plus faibles que pour le ferrite au même rapport Ni/Zn, mais sans cuivre. Dans l'optique de l'intégration de puissance, réduire la température de synthèse du ferrite est primordial. Il sera donc nécessaire de trouver un taux de cuivre qui permette une diminution de cette température suffisante, tout en ayant un impact mineur sur les propriétés magnétiques.

Ceci a fait l'objet d'une partie du travail de thèse de J. Ageron, puis d'A. Lucas, sur ces matériaux. Un premier taux de nickel semblant optimal fut fixé à 0,2 [Age]. Celui-ci permettait un chamottage de la poudre de ferrite Ni-Zn-Cu entre 730°C et 800°C sous air pendant 2h, et un frittage aux alentours de 950°C dans les mêmes conditions, afin d'obtenir un matériau dense.

Des études furent alors réalisées dans l'objectif de diminuer ce taux de cuivre, afin d'augmenter l'aimantation à saturation et la température de Curie du ferrite, pour potentiellement améliorer sa tenue en puissance [Luc]. Grâce à une meilleure maîtrise du procédé de synthèse et l'utilisation d'oxydes précurseurs plus fins, le taux de cuivre a pu être diminué de 0,2 à 0,1 sans modifier la densification du ferrite Ni-Zn-Cu à 935°C. De plus, ses propriétés magnétiques ont également été améliorées.

En effet, une partie du cuivre supprimé est remplacée par du nickel, ce qui conduit à une augmentation de l'aimantation à saturation et de la température de Curie. Avec une bonne maîtrise du procédé et des oxydes fins, il est donc possible d'obtenir un ferrite à la perméabilité et la masse volumique comparable, aux pertes en puissance inférieures.

Une étude en température a montré qu'à 80°C, soit une température proche de la température de travail d'une inductance de puissance, il était possible de gagner un facteur 2 sur les pertes totales en réduisant par deux la concentration en cuivre.

Ceci présente un réel intérêt, car un ferrite aux propriétés optimales qui densifie à 935°C peut être dense à 900°C si l'on y ajoute un oxyde fondant, donc cofrittible avec de l'argent, et donc peut permettre son utilisation comme micro-inductance LTCC intégrée.

Les études sur l'effet du cuivre dans les ferrites Ni-Zn-Cu sont donc assez complètes, aussi les travaux sur le taux de cuivre ne feront pas partie de ce mémoire de thèse, et un taux de cuivre sera systématiquement fixé à 0,1 ou 0,2 (suivant la composition) lors de l'élaboration de ferrites, au niveau de la première étape du procédé : le mélange et broyage des oxydes précurseurs. L'oxyde de cuivre industriel utilisé dans cette étude est un CuO de la société Erachem.

1.2. AJOUT D'OXYDE DE COBALT CO_3O_4

Si les substitutions par le cuivre permettent une diminution de la température de frittage des ferrites Ni-Zn, les substitutions par le cobalt à la composition initiale entraîne, quant à elles, une amélioration de leurs performances en puissance.

En effet, une substitution appropriée du fer par une faible quantité de cobalt au sein d'un ferrite spinelle Ni-Zn-Cu améliore nettement les propriétés électromagnétiques à haute fréquence [Lau]. Ceci est dû à l'anisotropie induite des ions cobalt, « piégeant » certaines parois magnétique dans des puits de potentiel jusqu'à un champ critique, phénomène qui s'ajoute à la compensation de l'anisotropie magnétocristalline du ferrite hôte par les ions cobalt, comme détaillé dans la partie 3.2.2 du Chapitre II de ce mémoire.

Il a également pour effet de réduire les pertes en puissance dans les ferrites Ni-Zn-Cu [Leb2]. De nombreuses études portent sur l'effet du cobalt dans ces ferrites, et A. Lucas s'est notamment

intéressé sur son effet sur la tenue en puissance à haute fréquence, suivant le taux introduit. Il s'est aussi focalisé sur l'évolution des pertes totales en fonction de la température [Luc].

L'intérêt du cobalt est sa substitution au sein de la structure cristalline du ferrite. Il est donc nécessaire de l'ajouter avant l'étape de formation de la phase spinelle, c'est-à-dire avant le chamottage.

Le taux de cobalt idéal à ajouter peut varier selon la composition. Aussi, les quantités broyées pendant le premier mélange en jarre étant importantes (300g), le cobalt est ajouté indépendamment, sur des lots de moindre quantité (environ 50g), après ce premier broyage.

Cela présente deux avantages principaux :

D'une part, des lots de 50g de poudre représentent une quantité suffisamment faible pour un broyage efficace du ferrite par attrition, après chamottage. En effet, pour une même énergie fournie lors du broyage, une quantité plus faible de poudre introduite donnera lieu à des grains plus fins.

De plus, si l'on veut étudier l'effet de certains ajouts sur une composition de ferrite (notamment du cobalt, mais aussi, comme nous le verrons plus loin, du fer), il est bon de partir de différents lots provenant d'une composition de base identique.

Ce procédé possède cependant un inconvénient. En effet, le taux de fer du mélange de matières premières après le broyage en jarre va être modifié lors de l'ajout du cobalt. En s'insérant dans la structure cristalline, les ions cobalt entraînent un léger défaut de fer par rapport à la stœchiométrie visée.

Ce défaut de fer doit donc être compensé, et il est important de le quantifier avec précision, afin d'éviter que l'ajout de cobalt n'entraîne une trop forte sous-stœchiométrie en fer, ou qu'une compensation trop élevée n'entraîne une sur-stœchiométrie en fer, et donc un matériau moins résistif.

L'oxyde de cobalt industriel utilisé dans cette étude est un Kobaltschwarz Co_3O_4 , de la société Merck, et il est ajouté à l'étape du processus présentée sur la Figure 68, en le mélangeant à la préparation initiale grâce à l'homogénéisateur IKA. L'oxyde NiO utilisé dans ces travaux provient de la société TPC et l'oxyde ZnO de la société Vieille Montagne. L'oxyde de cuivre est un CDMA de la société Erachem. Enfin, l'oxyde de fer Fe_2O_3 de la société Temex a été utilisé.

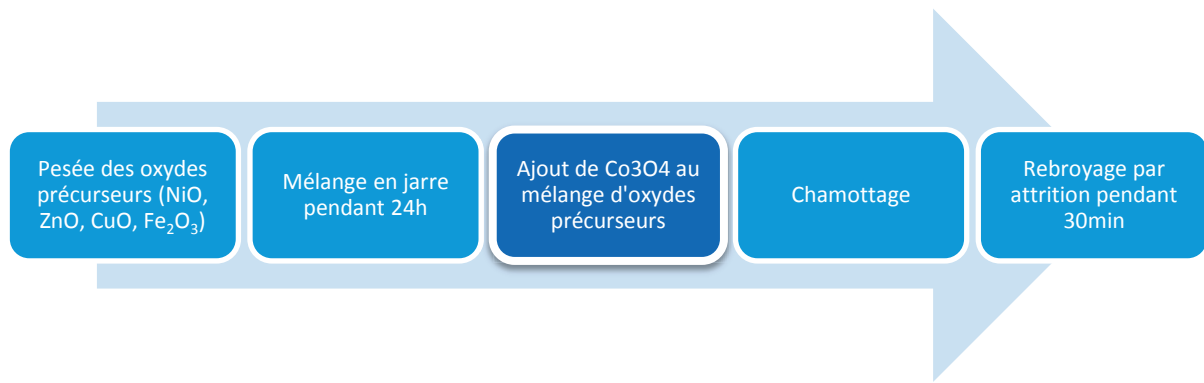


Figure 68 – Procédé d’élaboration de poudres de ferrites en laboratoire, jusqu’au chamottage

Plusieurs méthodes d’incorporation de cobalt ont été envisagées lors de cette thèse. L’étude de chacune d’elle fait l’objet de la partie 2 de ce chapitre.

1.3. AJOUT D’OXYDE DE BISMUTH Bi₂O₃

La substitution par le cobalt et le cuivre dans les ferrites Ni-Zn permettent donc de réaliser des ferrites denses aux alentours de 935°C. La température de frittage est abaissée grâce au cuivre, et les performances en puissance sont améliorées grâce au cobalt.

Cependant, dans le cas d’élaboration de micro-composants multicouches par technologie LTCC, il est nécessaire de cofritter le ferrite avec des pistes de métal conducteur, typiquement de l’argent.

Or la température de frittage du ferrite est trop proche de la température de fusion de l’argent, ce qui entraîne des problèmes de diffusion de l’argent au sein du ferrite sur lequel il est déposé ou incorporé. Il est donc nécessaire de diminuer encore cette température de frittage, afin d’atteindre environ 900°C, sans perdre en densification ou en propriétés électromagnétiques.

De nombreux oxydes fondants ont été envisagés au cours du temps, comme détaillé dans l’état de l’art de ce mémoire. L’oxyde de bismuth s’est révélé être le fondant possédant le meilleur compromis entre une bonne densification et une faible pollution du ferrite. Sa température de fusion est 825°C, et dans cette étude, deux oxydes industriels disponibles au laboratoire ont été considérés :

- Bismuth (III) oxide 99% 12 230 de la société Alpha Aesar
- Bismuth (III) oxide 21945.267 de la société Prolabo

Des résultats préliminaires concernant des ferrites réalisés avec les différents oxydes de bismuth conduisaient à une différence de densification, aussi une analyse des deux oxydes par microscopie électronique à balayage a été réalisée, ainsi qu’une mesure de leur surface spécifique.

La surface spécifique de deux oxydes a été calculée grâce à la mesure BET présentée dans le Chapitre III. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 :

Echantillon	M _{fiole vide} (g)	M _{fiole pleine} (g)	A _{désorbée}	M _{désorbée} (g)	S _{Spécifique} (m ² /g)
Bi ₂ O ₃ Alpha Aesar	9,99	13,47	0,74	13,45	0,21
Bi ₂ O ₃ Prolabo	10,05	12,74	0,92	12,74	0,34

Tableau 5 – Mesure de la surface spécifiques de deux oxydes de bismuth industriels

Ces mesures semblent indiquer que la poudre d'oxyde de bismuth de Prolabo est plus fine que celle d'Alpha Aesar. Cependant, les valeurs de surface spécifique restent relativement proches, et assez faibles.

En effet, un ferrite broyé par attrition une heure présente une surface spécifique d'environ 8m²/g. Ces oxydes industriels semblent très grossiers, et afin de sélectionner l'oxyde de bismuth à utiliser comme fondant, il est nécessaire de corrélérer ces résultats avec une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats des analyses MEB sont présentés sur les Figures Figure 69 et Figure 70. La poudre d'oxyde de bismuth à analyser est saupoudrée sur un support métallique prévu à cet effet, de manière homogène, afin d'observer les grains dans de bonnes conditions.

Sur ces figures, les grossissements appliqués sont, pour chacune et de gauche à droite, 200x, 1000x et 4000x. Un grossissement faible permet d'observer la répartition des grains et l'homogénéité de la granulométrie de la poudre, et les grossissements plus élevés permettent quant à eux d'évaluer la forme et l'état de surface des grains.

Ces différents paramètres sont importants dans le choix de l'oxyde à utiliser, car ils déterminent la réactivité de l'oxyde fondant.

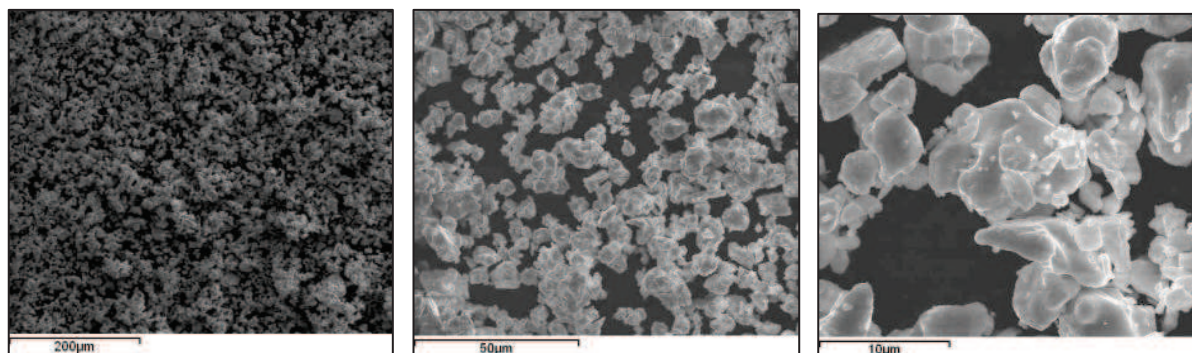


Figure 69 – Micrographies MEB de l'oxyde de bismuth Alpha Aesar

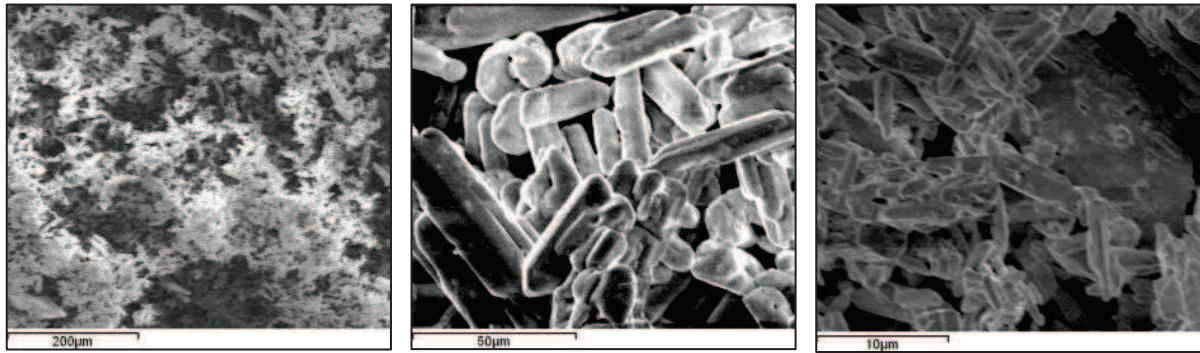


Figure 70 – Micrographies MEB de l'oxyde de bismuth Prolabo

Après analyse MEB, les deux oxydes industriels semblent posséder des granulométries différentes. En effet, au grossissement x200, on constate que l'oxyde de bismuth Alpha Aesar est plus homogène.

L'oxyde Prolabo semble être constitué d'agglomérats de taille importante. On remarque également que la forme des grains est différente. Ceci est dû au procédé de fabrication, au niveau industriel. L'oxyde Alpha Aesar est constitué de grains assez réguliers, se rapprochant de la forme sphérique, contrairement au Prolabo, dont les grains ont la forme de bâtonnets.

Enfin, la granulométrie est plus homogène dans l'oxyde Alpha Aesar. Les diamètres de grains sont pour une grande majorité compris entre 1 et 10 μm , contrairement au Prolabo, dont la taille peut atteindre les 50 μm . De plus, l'état de surface est moins régulier, les gros grains étant composés d'agglomérats de grains plus petits.

Une observation générale de la poudre a permis de constater que même si l'oxyde Prolabo pouvait contenir des grains de très petite taille, la granulométrie générale de l'oxyde Alpha Aesar était bien plus régulière et homogène, ce qui est idéal pour une bonne réactivité de l'oxyde fondant et une bonne répétabilité des ajouts.

Les ajouts de fondant au cours de ces travaux de thèse se feront donc exclusivement avec l'oxyde Alpha Aesar.

1.4. DEFAUT DE FER

Il a été montré qu'un défaut de fer dans les ferrites Ni-Zn-Cu permettait une meilleure densification [Age]. De plus le défaut de fer favorise la diffusion des ions cobalt et participe donc à la création de l'anisotropie induite. La partie 2 de ce chapitre s'intéresse donc à l'influence de l'oxyde de cobalt sur les propriétés magnétiques d'un ferrite Ni-Zn-Cu, en prenant en considération le défaut de fer qu'il engendre.

Le défaut de fer s'accompagne également de lacunes d'oxygène. Il est admis que dans la limite de quelques %, la phase spinelle reste stable. Une étude de l'influence du taux de fer sur les

propriétés magnétiques de ferrites Ni-Zn-Cu, sur une gamme s'étendant de -2,75% molaire à +0,05% molaire par rapport à la stœchiométrie, est présentée dans la partie 4.

2. INFLUENCE DE L'OXYDE DE COBALT

L'intérêt de l'ajout de cobalt aux ferrites a été abordé dans l'état de l'art de ce manuscrit. Il engendre deux phénomènes. D'une part, la diffusion des ions cobalt dans la structure crée une sur-structure magnétique, générant une anisotropie induite qui bloque les parois magnétiques. De plus, les ions cobalt compensent l'anisotropie magnétocristalline du ferrite substitué. Ces deux effets s'ajoutent et contribuent à diminuer les pertes totales.

Un effet supplémentaire de la substitution par le cobalt est la légère diminution de la perméabilité du ferrite substitué [Byu]. L'effet des ions cobalt sur les ferrites Ni-Zn-Cu et son impact sur leurs performances en puissance et en température a été abordé dans plusieurs travaux de recherche récents [Leb2][Luc][Luc2][Age].

Cette partie s'intéresse, en se basant sur les études précédentes réalisées au laboratoire, à l'optimisation du taux de cobalt à ajouter à la composition des ferrites, ainsi que du procédé d'ajout d'oxyde de cobalt.

Le taux de nickel est ici fixé à 0,35mol. Cette formulation permet d'obtenir un ferrite de perméabilité d'environ 250. On notera que lors d'élaboration de compositions en laboratoire, le taux de fer est le plus souvent calculé pour être en légère sous-stœchiométrie.

S'éloigner légèrement de la stœchiométrie permet en pratique d'éviter d'obtenir un ferrite en excès de fer après frittage, ce qui ferait brutalement chuter sa résistivité, comme expliqué dans le Chapitre II, partie 5.1. La stœchiométrie en fer est donc un paramètre qu'il est important de régler, et son étude constituera la partie 3 de ce chapitre.

2.1. OPTIMISATION DU TAUX DE COBALT

Plusieurs taux de cobalt ont été envisagés, en fonction de la perméabilité du ferrite considérée. Les taux molaires de cobalt usuellement utilisés dans les ferrites Ni-Zn-Cu sont relativement faibles et dépassent rarement 0,05 par formulation du ferrite.

Afin de ne pas trop diminuer la perméabilité des ferrites élaborés au laboratoire, un taux de cobalt minimal mais suffisant pour diminuer significativement les pertes sera appliqué aux compositions. Bien que le taux de cobalt ne soit pas un paramètre à négliger, il ne fera pas, dans ce mémoire, l'objet d'études approfondies.

En effet, dans son travail de thèse, A. Lucas a largement détaillé l'influence du taux de cobalt des ferrites Ni-Zn-Cu-Co sur de nombreuses propriétés magnétiques, telles que les pertes en puissance et en température, la perméabilité initiale complexe en fréquence ou l'aimantation à saturation.

Aussi, dans cette partie, seuls deux taux de cobalt seront étudiés, dans un ferrite de formulation $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$: $\text{Co}_{0,014}$ et $\text{Co}_{0,028}$. Le rapport Ni/Zn de ce ferrite est de 0,63, et correspond à une perméabilité proche de 250 pour un taux molaire de cobalt de 0,014, lorsque le matériau est dense.

Cette partie s'intéresse à un autre paramètre important lors de l'élaboration de ferrites substitués au cobalt : le procédé d'ajout.

2.2. ETUDE DU PROCEDE D'AJOUT DE Co_3O_4 AU FERRITE

L'ajout d'oxyde de cobalt au mélange d'oxydes précurseurs broyés peut se faire de différentes manières, selon les paramètres considérés. La substitution des cations métalliques d'un ferrite Ni-Zn-Cu par le cobalt entraîne une légère diminution du taux de fer dans la formulation.

En effet, les deux taux de cobalt étudiés dans cette partie, 0,014 et 0,028, entraînent une diminution du taux de fer.

La formulation en fer, fixée à $\text{Fe}_{1,98}$ afin d'éviter d'être trop proche de la stœchiométrie (ce qui entraînerait une forte dégradation des propriétés magnétiques et diélectriques), devient donc théoriquement, après ajout de 0,028mol de cobalt, $\text{Fe}_{1,926}$, et après ajout de 0,014mol de cobalt, $\text{Fe}_{1,952}$.

Or le taux de fer est difficile à quantifier une fois la composition chamottée et la phase de ferrite spinelle formée. Afin de s'affranchir de l'augmentation du défaut de fer entraînée par l'ajout de cobalt à la formulation, d'autres procédés d'ajout sont envisagés dans cette partie. Les trois méthodes concernant le procédé d'ajout de cobalt sont présentées ci-dessous :

- **Méthode A** : La première méthode consiste en l'ajout « classique » d'oxyde de cobalt au mélange d'oxydes précurseurs avant synthèse de la phase spinelle, par mélange à sec avec l'homogénéisateur IKA, entraînant lors du chamottage une augmentation du défaut de fer, comme décrit ci-dessus.
- **Méthode B** : Afin de s'affranchir de l'augmentation du défaut de fer généré par la substitution par le cobalt du ferrite, une quantité calculée d'oxyde de fer correspondant au taux molaire de fer perdu est ajoutée en même temps que l'oxyde de cobalt avant chamottage. Son but est compensatoire, et permet de travailler à défaut de fer constant,

quelle que soit la quantité de cobalt substituée. L'oxyde de fer est également ajouté par mélange à sec grâce à l'appareil IKA.

- **Méthode C** : Cette méthode est similaire à la méthode B et a également pour but de travailler à défaut de fer constant. A la différence de la méthode précédente, où l'oxyde de fer est ajouté dans les bonnes proportions au moment de l'ajout d'oxyde de cobalt, il ne s'agit seulement pas d'oxydes de cobalt et de fer, mais de ferrite de cobalt CoFe_2O_4 chamotté et broyé. L'ajout de ce ferrite par mélange à sec grâce à l'homogénéisateur IKA permet de compenser automatiquement le défaut de fer généré par la substitution par le cobalt.

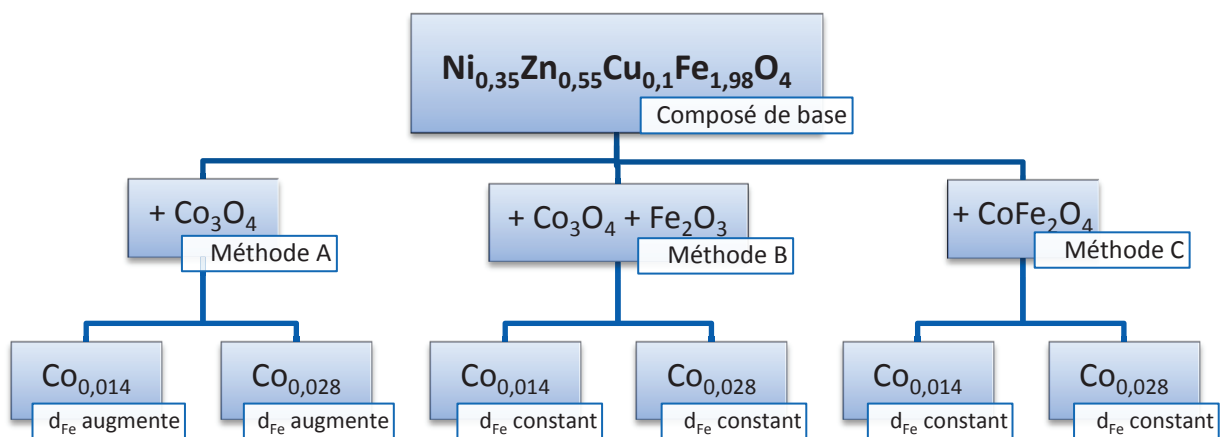


Figure 71 – Schéma récapitulatif des trois procédés d'ajout de cobalt à la formulation d'un ferrite Ni-Zn-Cu, et leur impact sur le défaut en fer de la composition, nommé d_{Fe}

Enfin, on notera que pour chaque composition élaborée lors de cette étude, 0,25% en masse d'oxyde de bismuth est ajouté, afin de garantir une bonne densification lors du frittage à 900°C pendant 2h.

2.3. MESURES PRELIMINAIRES : SURFACE SPECIFIQUE (BET)

Les différentes compositions ont été élaborées à partir des mêmes matières premières, et ont subi les mêmes broyages, mélanges, et traitements thermiques. Seulement, les méthodes d'ajout de cobalt présentent quelques différences.

Dans le cas de la méthode B, de l'oxyde de fer est ajouté pour compenser l'ajout de cobalt après le broyage en jarre. Cet oxyde est plus grossier que l'oxyde de fer déjà présent en grande quantité dans la jarre, et ne subit qu'un broyage, celui par attrition faisant suite au chamottage, et un mélange à sec lors de l'ajout du cobalt.

Dans le cas de la méthode C, l'ajout de CoFe_2O_4 déjà formé indépendamment, avec son propre broyage en jarre et par attrition après chamottage, puis rebroyé par attrition après mélange avec

les oxydes précurseurs et le chamottage du ferrite substitué, peut également engendrer une différence de granulométrie de la poudre finale. Afin de s'assurer que les procédés d'élaboration diffèrent le moins possible en terme de finesse de grains, une mesure de la surface spécifique (BET) a été réalisée sur tous les échantillons dont ce paragraphe fait l'objet.

La surface spécifique la plus faible est $7,36 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la poudre de ferrite la plus « grossière », correspondant à la méthode d'ajout B. Ceci s'explique par l'oxyde de fer utilisé pour la compensation qui est assez grossier, n'ayant pas subi de broyage en jarre.

La surface spécifique maximale, égale à $7,58 \text{ m}^2/\text{g}$, est obtenue pour le ferrite élaboré par la méthode C. En effet l'ajout de CoFe_2O_4 déjà broyé deux fois, donc très fin, permet d'obtenir une surface spécifique globale de la poudre de ferrite après ajout et chamottage plus élevée.

Cependant ces valeurs restent très proches, et assez élevées, caractéristiques d'une bonne finesse de poudre et d'une meilleure réactivité lors du frittage, ce qui permet d'obtenir de bonnes densifications et des pertes faibles.

2.4. DENSIFICATION, PERMEABILITE ET PERTES EN PUISSANCE

2.4.1. METHODE A : AJOUT D'OXYDE AVANT CHAMOTTAGE

Le procédé d'élaboration de la méthode A correspond au procédé le plus utilisé lors de l'élaboration de ferrites dans cette thèse. Le composé de base $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$ est broyé et mélangé en milieu humide, en jarre pendant 24 h, et le cobalt est ajouté par la suite dans les proportions correspondant aux taux molaires de 0,014 mol et 0,028 mol.

La substitution par le cobalt entraîne une augmentation du défaut de fer de la composition. En prenant comme hypothèse que l'intégralité du cobalt implémenté dans le mélange d'oxydes précurseur réagit avec ces derniers, cela entraînerait, comme expliqué précédemment, une diminution du taux de fer de $\text{Fe}_{1,98}$ à $\text{Fe}_{1,952}$ pour 0,014 mol de cobalt substitué et à $\text{Fe}_{1,926}$ pour 0,028 mol.

Ces défauts de fer importants ne sont pas un problème, en effet J. Ageron a constaté que pour un ferrite $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ substitué par 0,021 mol de cobalt, les propriétés magnétiques telles que l'aimantation et la perméabilité restaient stables sur une gamme de défauts de fer pouvant s'étendre jusqu'à une formulation correspondant à $\text{Fe}_{1,95}$, sous réserve d'une bonne densification lors du frittage [Age].

Nous verrons cependant par la suite, notamment grâce à une étude plus précise sur l'influence du défaut de fer détaillée dans le paragraphe 4 de ce chapitre, que cela n'est pas réellement le cas et que les propriétés peuvent se dégrader pour les taux de fer inférieurs à 1,95.

2.4.1.1. DENSIFICATION ET PERMEABILITE INITIALE

Les échantillons élaborés ont tous été pressés uniaxialement sous forme de tores. La mesure de densité se fait donc simplement, le volume étant facilement calculable géométriquement. La perméabilité initiale statique des tores frittés peut ensuite être directement mesurée en cellule coaxiale à l'impédancemètre. Les résultats des mesures de densité après frittage à 900°C sont réunis sur le Tableau 6.

Echantillon	ϕ_{ext} (mm)	ϕ_{int} (mm)	h (mm)	m (g)	ρ (g/cm ³)
Méthode A – Co _{0,014} – Echantillon 1	10,09	5,93	3,51	0,936	5,10
Méthode A – Co _{0,014} – Echantillon 2	10,07	5,93	3,56	0,944	5,10
Méthode A – Co _{0,028} – Echantillon 1	10,08	5,91	3,58	0,939	5,01
Méthode A – Co _{0,028} – Echantillon 2	10,08	5,92	3,56	0,939	5,05

Tableau 6 – Densification des échantillons élaborés avec ajout classique de cobalt

Les échantillons réalisés avec ajout classique d'oxyde de cobalt montrent de bonnes densifications, bien que légèrement moindres pour les échantillons comportant 0,028 mol de cobalt contre ceux comportant 0,014 mol de cobalt. Ceci peut s'expliquer par le taux de cobalt assez élevé de 0,028 mol, entraînant une diminution du taux de fer de Fe_{1,98} à environ Fe_{1,926}, qui semble trop importante. Les mesures de perméabilité initiale en cellule coaxiale donnent les spectres présentés sur la Figure 72, sur une gamme de fréquence s'étendant de 1 MHz à 1 GHz.

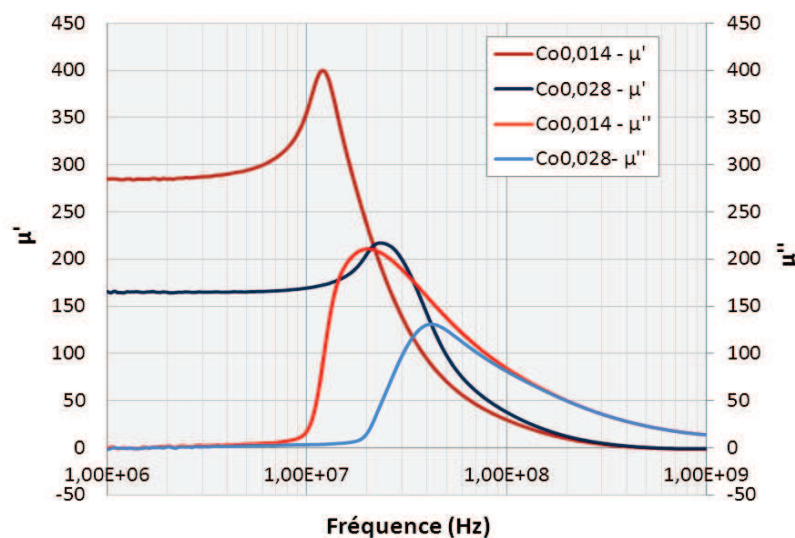


Figure 72 – Spectre de perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence des échantillons élaborés selon la méthode A

On constate que la substitution des cations métalliques par le cobalt a pour effet de diminuer la perméabilité initiale du ferrite hôte, passant ici d'une perméabilité de 285 à 160 pour un taux passant de 0,014 mol à 0,028 mol.

En plus d'une diminution drastique de la perméabilité initiale, le spectre correspondant au taux de 0,028 mol de cobalt semble également bien moins résonnant. Or les substitutions par le cobalt, de par l'anisotropie magnétique qu'elles induisent, ont pour effet de diminuer l'amortissement des mécanismes d'aimantation à haute fréquence, et contribue donc au caractère résonnant des spectres de perméabilité initiale en fréquence. La résonance est cependant moins marquée pour le taux de 0,028, il est donc probable que ce taux entraîne un défaut de fer trop important dans le matériau magnétique, générant des impuretés, pouvant expliquer cette résonance plus faible et la densification légèrement plus faible observées sur les échantillons au taux $\text{Co}_{0,028}$.

Afin de réellement déterminer l'impact sur les performances du ferrite, des mesures de pertes totales ont été réalisées.

2.4.1.2. CARACTERISATION EN PUISSANCE : PERTES TOTALES

Les mesures de pertes totales volumiques des échantillons toriques bobinés élaborés par la méthode d'ajout de cobalt A sont présentées sur la Figure 73.

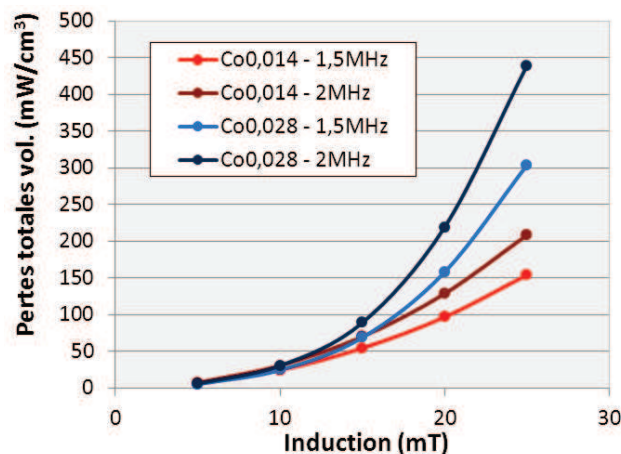


Figure 73 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz et 2 MHz, de 5 mT à 25 mT des échantillons élaborés selon la méthode A

Pour ces gammes de perméabilité initiale, à 25 mT et 1,5 MHz, les ferrites de l'état de l'art commercial montrent des pertes en puissance d'environ 900 mW/cm³. Les pertes mesurées ici sont bien inférieures, d'un facteur 3 pour le ferrite substitué par 0,028 mol de cobalt, jusqu'à un facteur 5 pour le ferrite substitué par 0,014 mol de cobalt.

Toutefois, les mesures de pertes totales volumiques en puissance s'inscrivent dans la tendance observée précédemment, car elles augmentent nettement avec le taux de cobalt. Le spectre de perméabilité moins résonnant, la perméabilité initiale statique plus faible, ainsi que la moins bonne densification sont en effet autant de paramètres augmentant les pertes des ferrites Ni-Zn-Cu.

Le taux de 0,028mol d'ajout de cobalt semble être trop important pour ce procédé d'ajout, certainement à cause du défaut de fer généré. Ces résultats doivent donc être comparés avec ceux des méthodes B et C, dont les procédés d'élaboration sont supposés s'affranchir de l'augmentation du défaut de fer.

2.4.2. METHODE B : AJOUT D'OXYDE AVEC COMPENSATION DU DEFAUT DE FER

Le procédé d'élaboration de la méthode B est en tout point similaire au procédé classique utilisé dans le paragraphe précédent, à la différence qu'ici, de l'oxyde de fer est ajouté au ferrite $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$, en même temps que l'oxyde de cobalt, après le broyage des oxydes précurseurs, et avant le chamottage.

Cet ajout se fait dans les proportions destinées à compenser le défaut de fer généré par la substitution par le cobalt, pour les taux $\text{Co}_{0,014}$ et $\text{Co}_{0,028}$, soit respectivement 0,014 mol et 0,028mol de Fe, en prenant soin de diviser ce taux molaire par deux lors des calculs de pesées, étant donné que l'ajout se fait grâce à de l'oxyde de fer Fe_2O_3 .

Similairement au procédé d'ajout précédent, des mesures de densification, de perméabilité initiale et de pertes en puissance sont réalisées sur des échantillons toriques correspondant aux deux taux de cobalt.

2.4.2.1. DENSIFICATION ET PERMEABILITE INITIALE

La mesure de densité se fait à nouveau géométriquement. La perméabilité initiale statique des tores frittés est mesurée en cellule coaxiale à l'impédancemètre, et les résultats des mesures de densité sont réunis sur le Tableau 7.

Echantillon	ϕ_{ext} (mm)	ϕ_{int} (mm)	h (mm)	m (g)	ρ (g/cm ³)
Méthode B – $\text{Co}_{0,014}$ – Echantillon 1	10,09	5,91	3,57	0,945	5,04
Méthode B – $\text{Co}_{0,014}$ – Echantillon 2	10,11	5,91	3,49	0,937	5,08
Méthode B – $\text{Co}_{0,028}$ – Echantillon 1	10,11	5,92	3,52	0,943	5,08
Méthode B – $\text{Co}_{0,028}$ – Echantillon 2	10,11	5,91	3,51	0,946	5,10

Tableau 7 – Densification des échantillons élaborés avec ajout d'oxyde de cobalt compensé avec de l'oxyde de fer

Les échantillons montrent tous une bonne densification lors du frittage à 900°C pendant 2h. La compensation du défaut de fer généré par l'ajout important de 0,028mol de cobalt semble donc permettre une meilleure densification à 900°C.

L'impact du taux de cobalt ne se constate pas de manière évidente sur les mesures de densité, la perméabilité des échantillons toriques élaborés est donc mesurée en cellule coaxiale de 1 MHz à 1 GHz, afin d'évaluer l'éventuelle influence du cobalt sur les spectres de perméabilité initiale. Les résultats sont présentés sur la Figure 74

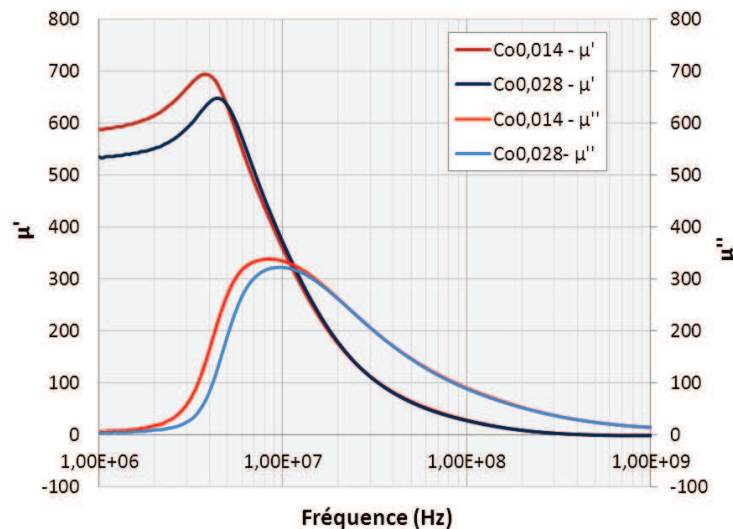


Figure 74 – Spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence des échantillons élaborés selon la méthode B

Une première constatation est l'augmentation importante des valeurs de perméabilité initiale en fréquence, s'accompagnant d'un décalage de la résonance des ferrites mesurés vers les plus basses fréquences. En effet, la méthode A montrait des spectres de perméabilité dont la fréquence de résonance se situait entre 20 MHz et 40 MHz, or ici la fréquence de résonance se situe entre 8 MHz et 10 MHz.

De tels spectres pourraient être obtenus dans le cas où la substitution par le cobalt n'a pas lieu, cependant le cobalt a bien une influence sur les spectres, l'augmentation de son taux diminuant la perméabilité initiale mesurée, similairement à la méthode A, et comme nous le verrons plus loin, à la méthode C.

Cette diminution étant tout de même moins visible que celle entraînée par les ajouts suivant les méthodes A et C, l'hypothèse d'une mauvaise réaction du cobalt avec le ferrite à 900°C, due à la présence d'oxyde de fer de compensation plus grossier peut être considérée.

Dans le cas où l'oxyde de cobalt a bien réagi avec le ferrite Ni-Zn-Cu, la compensation du défaut de fer par l'ajout d'oxyde de fer au mélange précurseur semble être ici trop élevée. Si le taux de fer est très proche de la stœchiométrie, cela entraîne une augmentation de la perméabilité, comme nous le verrons dans le paragraphe 4 de ce chapitre. Cette augmentation de la perméabilité à la stœchiométrie n'entraîne cependant pas d'augmentation des pertes, comme démontré dans le paragraphe suivant.

La fréquence de résonance se rapprochant des fréquences de travail de ces ferrites, il est en effet important de mesurer l'impact de ces changements sur les spectres de perméabilité initiale sur les pertes totales à 1,5 MHz et 2 MHz.

2.4.2.2. CARACTERISATION EN PUISSANCE : PERTES TOTALES

Les mesures de pertes totales volumiques des échantillons toriques bobinés élaborés par la méthode d'ajout de cobalt B sont présentées sur la Figure 75.

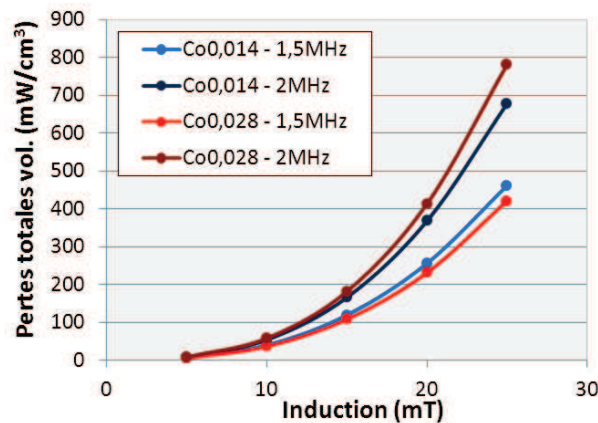


Figure 75 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz et 2 MHz, de 5 mT à 25 mT des échantillons élaborés selon la méthode B

Comme envisagé après observation des spectres de perméabilité en fréquence, dont la fréquence de résonance se trouve plus proche des fréquences de mesures, des pertes supérieures à la méthode A sont ici observées. De plus, les faibles différences entre les spectres de perméabilité en fréquence des taux $\text{Co}_{0,014}$ et $\text{Co}_{0,028}$ s'observent également sur les valeurs de pertes volumiques totales.

Les niveaux de pertes totales volumiques ici mesurés sont similaires à ceux d'un ferrite commercial à faibles pertes actuel, soit environ 450 mW/cm³ à 25 mT et 1,5 MHz. On observe en effet, à 25 mT, 460 mW/cm³ à 1,5 MHz et 680 mW/cm³ à 2 MHz pour le ferrite à taux $\text{Co}_{0,014}$, et 410 mW/cm³ à 1,5 MHz et 780 mW/cm³ à 2 MHz pour le ferrite à taux $\text{Co}_{0,028}$.

Des pertes totales volumiques très proches sont observées pour les différents taux de cobalt, ce qui permet de confirmer l'hypothèse avancée dans le paragraphe précédent selon laquelle trop d'oxyde de fer de compensation a été ajouté, entraînant une formulation très proche de la stœchiométrie en fer.

En effet, lorsque le ferrite est stœchiométrique, l'absence de lacunes cationiques empêche la diffusion du cobalt dans la structure. Il n'y a alors plus d'anisotropie induite qui bloque les parois et diminue les pertes, diminuant fortement l'influence du taux de cobalt ajouté sur les pertes.

2.4.3. METHODE C : AJOUT DE FERRITE DE COBALT

Le dernier procédé d'ajout étudié dans cette partie consiste en l'ajout d'un ferrite de cobalt, de formulation CoFe_2O_4 , préalablement chamotté afin de s'assurer que la phase spinelle CoFe_2O_4 est bien formée, et que la stœchiométrie entre cobalt et fer est bien respectée, puis rebroyé par

attrition afin de garantir une bonne finesse, et donc une bonne réactivité lors du frittage, de la poudre. Ceci permet, via l'ajout de ce ferrite à la place d'un oxyde de cobalt Co_3O_4 , de substituer les cations métalliques du ferrite Ni-Zn-Cu par la quantité désirée de cobalt s'accompagnant d'une compensation « automatique » du défaut de fer qu'aurait généré l'ajout de Co_3O_4 seul, dans les bonnes proportions stœchiométriques.

2.4.3.1. DENSIFICATION ET PERMEABILITE INITIALE

Le format torique des échantillons élaborés permet, ici aussi, une mesure géométrique simple de la densité du ferrite. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Echantillon	ϕ_{ext} (mm)	ϕ_{int} (mm)	h (mm)	m (g)	ρ (g/cm ³)
Méthode C – $\text{Co}_{0,014}$ – Echantillon 1	10,7	6,3	3,72	0,946	4,33
Méthode C – $\text{Co}_{0,014}$ – Echantillon 2	10,72	6,29	3,68	0,939	4,32
Méthode C – $\text{Co}_{0,028}$ – Echantillon 1	10,97	6,47	3,79	0,946	4,05
Méthode C – $\text{Co}_{0,028}$ – Echantillon 2	10,97	6,47	3,78	0,944	4,05

Tableau 8 – Densification des échantillons élaborés par ajout de CoFe_2O_4 frittés à 900°C

Les échantillons élaborés grâce à la méthode C montrent une mauvaise densification à 900°C. Il semble que bien que le ferrite de cobalt chamotté soit rebroyé par attrition, et donc suffisamment fin et réactif, la température nécessaire pour permettre la réaction du ferrite de cobalt avec le ferrite Ni-Zn-Cu hôte ne soit pas suffisante. En effet, les mesures d'aimantation, détaillées plus loin dans cette partie, montrent que la phase spinelle CoFe_2O_4 est obtenue aux alentours de 950°C. Il semble donc nécessaire de fritter le ferrite substitué grâce à la méthode C à plus haute température, car le ferrite spinelle de cobalt est moins réactif que l'oxyde. Le Tableau 9 montre les résultats de densification pour un frittage à 930°C pendant 2h.

Echantillon	ϕ_{ext} (mm)	ϕ_{int} (mm)	h (mm)	m (g)	ρ (g/cm ³)
Méthode C – $\text{Co}_{0,014}$ – Echantillon 1	10,13	5,92	3,52	0,9468	5,07
Méthode C – $\text{Co}_{0,014}$ – Echantillon 2	10,14	5,93	3,48	0,9372	5,07
Méthode C – $\text{Co}_{0,028}$ – Echantillon 1	10,17	5,95	3,52	0,9395	4,99
Méthode C – $\text{Co}_{0,028}$ – Echantillon 2	10,17	5,95	3,53	0,9433	5,00

Tableau 9 – Densification des échantillons élaborés par ajout de CoFe_2O_4 frittés à 930°C

Un frittage à une température plus élevée, soit 930°C pendant 2 h, permet d'atteindre des valeurs de densité supérieures à 5 g/cm³, en-dessous de laquelle on constate une dégradation des propriétés magnétiques et des performances.

La perméabilité initiale statique des tores frittés est mesurée en cellule coaxiale à l'impédancemètre. Les spectres en fréquence sont présentés sur la Figure 76.

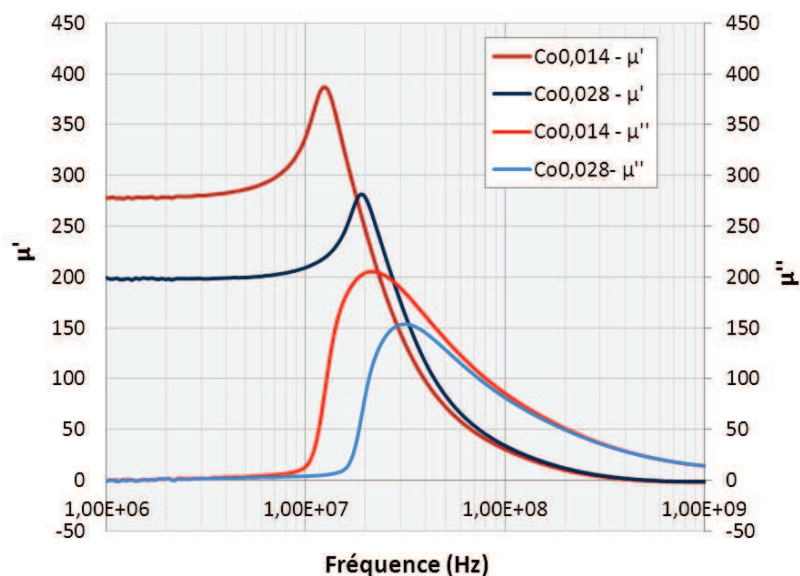


Figure 76 – Spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence des échantillons élaborés selon la méthode C

Les spectres obtenus en suivant le procédé d'ajout de cobalt de la méthode C sont similaires à ceux obtenus via la méthode A, sans compensation du défaut de fer. Comme le montre la Figure 77, le spectre de perméabilité initiale en fréquence correspondant au taux $\text{Co}_{0,014}$ est quasiment identique selon la méthode A ou C, mais concernant le taux $\text{Co}_{0,028}$, le spectre peu résonnant observé selon la méthode A voit sa perméabilité initiale statique augmentée, ainsi que sa résonance plus marquée avec la méthode C.

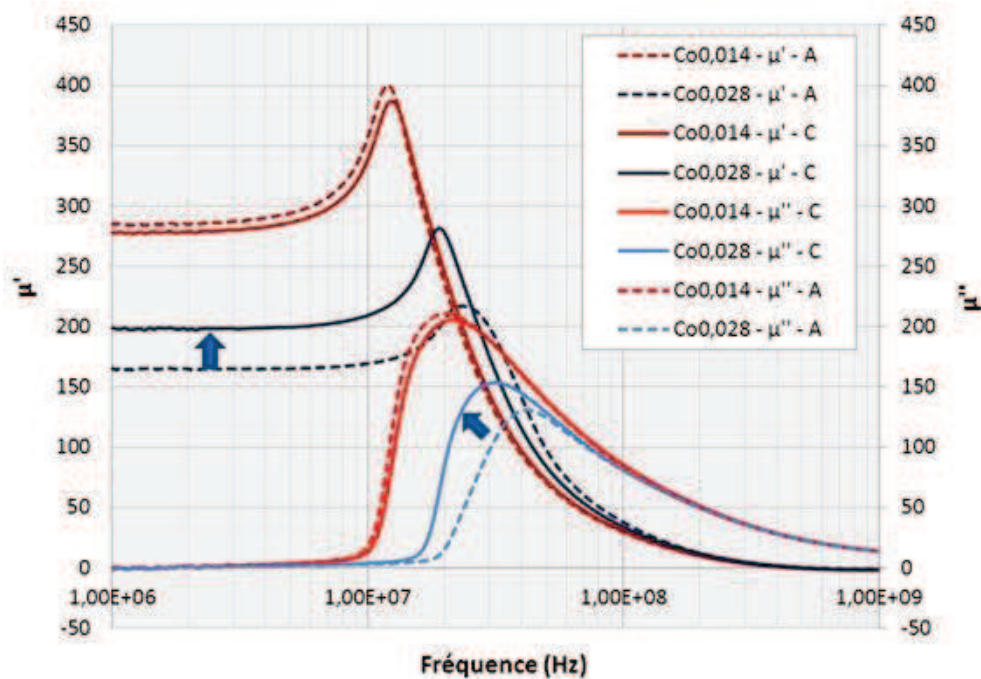


Figure 77 – Impact de la méthode C par rapport à la méthode A sur les spectres de perméabilité initiale en fréquence

Ceci vient confirmer l'hypothèse avancée dans le paragraphe concernant la méthode A, selon laquelle le défaut de fer généré par l'ajout de 0,028 mol de cobalt génèrerait un défaut de fer trop important pour une bonne densification et une bonne réactivité du cobalt. Ici, le défaut étant compensé dans les proportions stœchiométriques, le taux de fer théorique après ajout reste de 1,98 mol.

Le caractère résonnant des spectres observés, en particulier pour le taux de 0,028 mol de cobalt, les fréquences de résonance éloignées des fréquences de travail, une granulométrie fine ainsi qu'une densification correcte à 930°C pendant 2h sont autant de paramètres garantissant de bonnes performances du ferrite, présentées dans le paragraphe suivant.

2.4.3.2. CARACTERISATION EN PUISSANCE : PERTES TOTALES

Les mesures de pertes totales volumiques des échantillons toriques bobinés élaborés par la méthode d'ajout de cobalt C sont présentées sur la Figure 78.

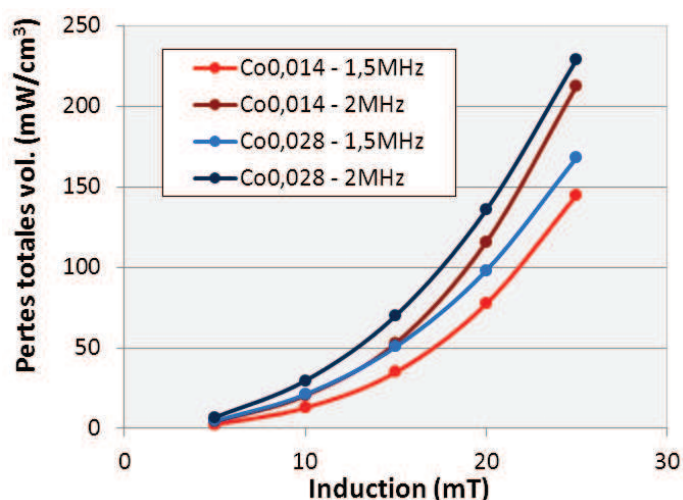


Figure 78 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz et 2 MHz, de 5 mT à 25 mT des échantillons élaborés selon la méthode C

Les perméabilités initiales obtenues grâce à la méthode C sont similaires à celles obtenues via la méthode A, et ici encore, les pertes totales volumiques mesurées sont bien inférieures à celles de l'état de l'art. Lors de l'étude de la méthode A, nous avons constaté que le ferrite substitué par 0,028 mol de cobalt possédait un caractère bien moins résonnant que le ferrite substitué par 0,014 mol. Ceci représentait une des causes entraînant une augmentation notable des pertes totales volumiques avec l'augmentation du taux de cobalt.

Contrairement aux ferrites élaborés selon la méthode A, et grâce à la compensation du défaut de fer généré par l'ajout de Co_3O_4 , les pertes totales volumiques obtenues pour les taux $\text{Co}_{0,014}$ et $\text{Co}_{0,028}$ via la méthode C sont relativement proches. En effet, bien que l'ajout de cobalt semble augmenter les pertes en puissance, cette augmentation est ici plus faible que constaté dans le

procédé A, de 14% à 1,5 MHz et de seulement 7% à 2 MHz, à 25 mT. Les niveaux de pertes à 25 mT obtenus sont similaires à ceux du ferrite substitué par 0,014 mol de la méthode A. Le taux $\text{Co}_{0,014}$ montre des pertes de 145 mW/cm³ à 1,5 MHz et 215 mW/cm³ à 2 MHz, et le taux $\text{Co}_{0,028}$ montre des pertes légèrement supérieures, égales à 170 mW/cm³ à 1,5 MHz et 230 mW/cm³ à 2 MHz.

Le bilan est cependant meilleur pour le taux $\text{Co}_{0,028}$, car il possède une perméabilité plus faible de 40%, donc dans des conditions d'induction identiques, il est soumis à 40% de puissance incidente et plus du ferrite au taux $\text{Co}_{0,014}$, pour seulement 20% de pertes en plus. On note ici aussi une diminution des pertes totales volumiques à 1,5 MHz et 25 mT d'un facteur 6 par rapport à un ferrite commercial actuel.

2.5. MESURES D'AIMANTATION

La méthode C consiste en l'ajout direct du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 chamotté au mélange d'oxydes précurseurs NiO, ZnO et CuO. Un moyen simple de déterminer si la phase CoFe_2O_4 est formée est la mesure de l'aimantation à saturation de la poudre obtenue après chamottage.

En effet, le ferrite de cobalt possède une aimantation importante, théoriquement d'environ 5300G. Afin de s'assurer que le ferrite est bien formé après chamottage, et donc que les proportions stœchiométriques Co/Fe soient bien respectées, trois températures de chamottage ont été envisagées : 900°C, 950°C, et 1000°C pendant 2h sous air. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

	$T_{\text{chamottage}} (^{\circ}\text{C})$	$\sigma \text{ (A.m}^2\text{/kg)}$	$J_s \text{ (Tesla)}$
CoFe_2O_4	1000°C	84,7	0,569
	950°C	82,6	0,555
	900°C	74,8	0,503

Tableau 10 – Aimantation à saturation d'un échantillon de ferrite de cobalt chamotté à différentes températures

Ces mesures montrent une augmentation de l'aimantation à saturation avec la température de chamottage. Cependant si cette augmentation est importante entre 900°C et 950°C, elle l'est nettement moins entre 950°C et 1000°C, la valeur de σ n'augmentant que de 2 A.m²/kg. Une température de 950°C semble ici nécessaire et suffisante pour l'obtention de la phase spinelle CoFe_2O_4 .

La proportion stœchiométrique entre le cobalt et le fer est donc respectée, et une fois ce ferrite rebroyé finement, son ajout au mélange d'oxydes précurseurs du ferrite Ni-Zn-Cu après broyage en jarre et avant chamottage permet théoriquement d'apporter la quantité exacte de fer pour compenser le défaut de fer occasionné par la substitution.

Après caractérisation complète des différentes séries d'échantillons, et en complément des mesures présentées précédemment, des mesures d'aimantation à saturation ont été réalisées sur les ferrites chamottés à 800°C pendant 2h sous air, selon les différents procédés d'ajout de cobalt. Les résultats sont présentés sur le Tableau 11. Comme précisé précédemment, la méthode C impose, pour obtenir une bonne densification, un frittage à température supérieure.

Procédé d'ajout	Taux de cobalt – T _{frittage}	σ (A.m ² /kg)	J _s (Tesla)
Méthode A	Co _{0,014} – 900°C	54,40	0,365
	Co _{0,028} – 900°C	59,61	0,400
Méthode B	Co _{0,014} – 900°C	58,15	0,390
	Co _{0,028} – 900°C	57,93	0,389
Méthode C	Co _{0,014} – 930°C	64,89	0,436
	Co _{0,028} – 930°C	65,09	0,437

Tableau 11 – Aimantation à saturation des échantillons de ferrites Ni-Zn-Cu substitués par différents taux de cobalt, suivant les différents procédés d'ajout

La méthode montrant les plus hautes valeurs d'aimantation est donc la méthode C, en effet elle consiste en l'ajout de ferrite de cobalt CoFe₂O₄ à la place de l'oxyde de cobalt, or le ferrite de cobalt possède une aimantation bien supérieure à celle du ferrite substitué, de plus de 0,55 T contre seulement 0,4 T pour le ferrite élaboré avec le procédé « classique » A. La température de frittage plus élevée pour cette méthode (930 °C) explique également ces plus fortes valeurs d'aimantation.

Les différences de perméabilités initiales et de performances en puissances étaient faibles pour les ferrites élaborés suivant la méthode B, et cette tendance se retrouve sur la mesure d'aimantation, avec des valeurs de J_s très proches, bien qu'assez faibles.

2.6. CONCLUSIONS SUR L'EFFET DE L'OXYDE DE COBALT

De nombreux travaux de recherche ont été publiés sur l'impact du cobalt sur les propriétés physico-chimiques et les performances en puissance des ferrites Ni-Zn-Cu substitués. Cependant, des alternatives au procédé d'ajout de cobalt « classique » n'ont jamais été étudiées. La substitution par le cobalt dans la structure spinelle d'un ferrite Ni-Zn-Cu génère une diminution du taux de fer par rapport à la stœchiométrie.

La stœchiométrie en fer étant un paramètre qu'il est toujours délicat de quantifier avec précision, car très dépendant des conditions d'élaboration du matériau, il semble utile d'élaborer un procédé permettant de s'affranchir de toute déviation de la stœchiométrie en fer du ferrite substitué.

Que ce soit par l'ajout d'oxyde de fer, dans les proportions calculées pour compenser le défaut de fer généré par l'ajout de cobalt, ou par l'ajout d'un ferrite de cobalt CoFe_2O_4 préalablement chamotté, cette étude s'est focalisée sur l'impact que peut avoir le procédé d'ajout de cobalt.

Pour les taux de cobalt élevés tels que $\text{Co}_{0,028}$, le défaut de fer généré devient trop important et détériore les propriétés magnétiques et les performances en puissance du matériau. La méthode C permet une auto-compensation du défaut de fer et sans doute une meilleure homogénéité grâce à l'ajout de ferrite de cobalt, et permet d'obtenir des propriétés et performances meilleures.

L'étude précise de l'influence du défaut de fer sur les propriétés des ferrites Ni-Zn-Cu constitue l'objet du paragraphe 4 de ce chapitre. La méthode B a montré les moins bons résultats, certainement à cause de la granulométrie de l'oxyde de fer ajouté en compensation de l'oxyde de cobalt.

Cette quantité non-négligeable de Fe_2O_3 n'ayant pas subi de broyage en jarre de 24h, ses grains trop grossiers semblent avoir freiné la réaction du cobalt avec le ferrite Ni-Zn-Cu, entraînant des perméabilités initiales plus élevées, mais surtout une détérioration des performances en puissance.

De par les bonnes performances obtenues, mêmes pour un taux de cobalt de 0,028mol, la méthode C semble être préférable dans le cas où la température de frittage importe peu. Or dans l'objectif d'intégrer des fonctions passives grâce au procédé LTCC multicouche, la température de frittage maximale est d'environ 900°C, or à cette température, les échantillons obtenus via la méthode C montrent une mauvaise densification.

En effet, le ferrite de cobalt utilisé est chamotté à 950°C, plus que la température de frittage, et la phase est déjà formée. Le ferrite de cobalt ne réagit donc pas à 900°C avec le ferrite Ni-Zn-Cu et il est nécessaire d'élever la température de frittage à au moins 930°C pour permettre aux ions cobalt de s'insérer dans la structure du ferrite spinelle hôte, diminuant la perméabilité et améliorant fortement les performances en puissance.

Une solution pourrait être d'ajouter du ferrite de cobalt chamotté à 900°C. Bien que la phase CoFe_2O_4 ne soit pas formée intégralement à cette température, sa granulométrie plus fine pourrait augmenter sa réactivité et permettre une meilleure densification.

En vue de l'intégration des ferrites Ni-Zn-Cu et de leur cofrittage avec de l'argent, la méthode préférable semble être la méthode A, sous réserve de maintenir le taux de cobalt ajouté suffisamment faible, inférieur à 0,028mol.

Les observations et hypothèses sur les différentes méthodes d'ajout de cobalt permettent de dégager des voies d'amélioration, notamment, en ce qui concerne la méthode B, en broyant l'oxyde de fer servant à la compensation en jarre.

Concernant la méthode C, une granulométrie plus fine, ainsi qu'une légère augmentation de l'ajout d'oxyde fondant Bi_2O_3 peuvent potentiellement augmenter la réactivité du ferrite et permettre d'abaisser sa température de frittage aux alentours de 900°C.

3. INFLUENCE DU RAPPORT NI/ZN, REALISATION DE FERRITES A FAIBLE PERMEABILITE

Lors du rappel des généralités sur les ferrites Ni-Zn, nous avons expliqué que lors d'un cycle d'hystérésis $B(H)$, l'énergie perdue par hystérésis correspondait à la surface de la boucle, comme montré sur la Figure 45 de la partie 4 du Chapitre III.

Dans l'optique de réaliser des composants passifs pour intégration de puissance, plusieurs paramètres essentiels doivent être considérés, tels que les conditions d'utilisation, en terme de champ appliqué, d'induction, mais aussi de température, ainsi que de la perméabilité du matériau à utiliser.

Le but des inductances intégrées en électronique de puissance est le stockage de l'énergie. L'énergie stockée dans un matériau magnétique correspond à l'énergie emmagasinée sur la Figure 45. La perméabilité d'un matériau magnétique correspond à la pente de la courbe $B(H)$ qui forme l'hystérésis.

La perméabilité initiale du matériau, lorsqu'il n'est soumis qu'à une induction faible ou nulle, et où les mécanismes d'aimantation sont réversibles, correspond donc à la pente à l'origine de la courbe de première aimantation, représentée sur la Figure 32, dans la partie 2.3 du Chapitre II.

Une perméabilité initiale plus faible diminue donc la pente de la courbe de première aimantation, et il apparaît clairement que pour une même valeur d'induction crête atteinte, une pente à l'origine plus faible signifie un champ magnétique appliqué plus grand, et donc une surface supérieure de la courbe $B(H)$ plus importante.

En d'autres termes, une perméabilité initiale plus faible permet, dans des conditions d'utilisation identiques, de stocker plus d'énergie. Celle-ci est en effet proportionnelle à B^2/μ . Cependant, la diminution de la perméabilité initiale entraîne également une augmentation du champ coercitif H_c du matériau, ce qui se traduit en pratique par un élargissement du cycle d'hystérésis. Cela entraîne donc une augmentation des pertes par hystérésis.

Le principal compromis dans la recherche du matériau magnétique à utiliser pour les inductances de stockage apparaît. Pour la réalisation d'inductances de stockage, une faible perméabilité initiale est préférable, mais ceci entraîne une augmentation des pertes par hystérésis. D'un point de vue technologique, la méthode largement utilisée pour diminuer la perméabilité d'un matériau est l'insertion d'un entrefer, d'un « gap » non magnétique (de perméabilité = 1) au sein du circuit magnétique d'un composant, afin d'en diminuer la perméabilité apparente, comme illustré sur la Figure 79.

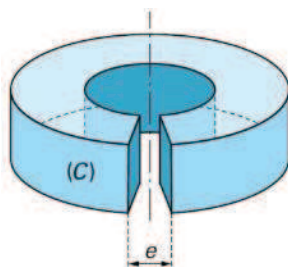


Figure 79 – Ajout d'un entrefer e sur un noyau magnétique de type torique

La plupart des formats utilisés en électronique de puissance sont des pots de différents formats, constitués de deux parties qui peuvent être insérées directement sur une carte électronique contenant le bobinage, comme illustré sur la Figure 80.

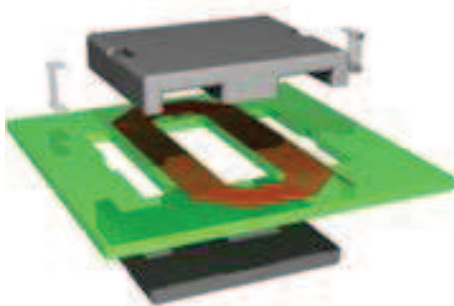


Figure 80 – Noyaux de type « E » pour inductance encapsulée sur une carte électronique

En espaçant plus ou moins les deux pièces de ferrite, il est possible de créer un entrefer réglable, et ainsi diminuer la perméabilité apparente du noyau magnétique de l'inductance.

L'entrefer a en effet l'inconvénient de générer des flux de fuite, car au niveau de ce dernier, les lignes de champ ne sont plus canalisées par le matériau magnétique. Cela entraîne nécessairement des pertes d'énergie, mais le champ magnétique de fuite peut également perturber la circulation du courant dans les spires du bobinage, si celui-ci est trop proche de l'entrefer.

L'influence de l'entrefer fera l'objet d'une étude plus approfondie dans le Chapitre V de ce mémoire, mais il apparaît d'ores et déjà que son utilisation entraînera des pertes

supplémentaires. Afin de s'affranchir de l'entrefer, il est donc utile de disposer de ferrites dont la perméabilité est suffisamment faible. Nous décrivons dans la partie qui suit la réalisation de compositions de ferrites Ni-Zn-Cu-Co de perméabilités faibles et de faibles pertes en puissance.

3.1. FORMULATIONS ET PROCEDE D'ELABORATION

Pour cette étude, le procédé d'élaboration est identique à celui détaillé dans le Chapitre III, à un détail près. En effet, le procédé décrit précédemment implique de réaliser un lot de poudre d'une composition Ni-Zn-Cu spécifique. L'étude de différents taux de nickel aurait signifié l'élaboration d'un lot de 300g de ferrite pour chaque formulation.

Afin d'alléger le procédé, trois mélanges de 300g en jarre ont été réalisés, correspondant aux formulations des ferrites de nickel, de zinc et de cuivre, respectivement NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 et CuFe_2O_4 . Conformément au processus classique, ces trois compositions ont été réalisées par mélange d'oxydes précurseurs, broyés pendant 24h en jarre. Les taux molaires sont simples : 1 mole pour l'oxyde métallique MeO et 1 mole pour l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Les proportions d'oxydes mélangés sont réunies sur le Tableau 12, en prenant cependant en compte le coefficient de pertes au feu, ainsi que la reprise en fer.

Oxyde	Masse mol. M (g/mol)	Taux mol. t_x	Coeff. de P_{feu}	Masses = $M \cdot t_x \cdot P_{\text{feu}}$	Masses pour 300 g (g)	Compensation de la reprise en fer (g)	Masse à peser pour 300 g (g)
Formulation du ferrite de cuivre CuFe_2O_4							
CuO	79,54	1	1,0139	80,65	100,64	0	100,64
Fe_2O_3	159,6	1	1,0005	159,76	199,36	9,5	189,86
Formulation du ferrite de zinc ZnFe_2O_4							
ZnO	81,37	1	1,0037	81,68	101,49	0	101,49
Fe_2O_3	159,69	1	1,0005	159,76	198,51	9,5	189,01
Formulation du ferrite de nickel NiFe_2O_4							
NiO	74,69	1	1,001	74,77	95,64	0	95,64
Fe_2O_3	159,69	1	1,0005	159,76	204,36	9,5	194,86

Tableau 12 – Elaboration de mélanges d'oxydes précurseurs correspondants aux ferrites de cuivre, de zinc et de nickel

La compensation de la reprise en fer est de 5,5 g pour atteindre la stœchiométrie (voir Chapitre III). Afin de s'en éloigner d'avantage et de s'assurer de ne pas se trouver trop proche de la stœchiométrie, sur chaque composition, un défaut de fer fixé à 2% molaire est appliqué, afin d'atteindre une formulation correspondant à $\text{Me}_2\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$. Cette diminution de 0,04 du taux molaire de fer se traduit par une diminution de 0,02 mole d'oxyde de fer Fe_2O_3 . En multipliant par la masse molaire de l'oxyde de fer, ramené à une masse totale de 300g, ce défaut correspond à 4 g, à ajouter aux 5,5 g de reprise en fer, ce qui explique la compensation de 9,5 g.

Les grandes quantités de mélanges précurseurs ainsi broyés peuvent alors servir de base aux compositions à réaliser, comme indiqué sur la Figure 81, en mélangeant directement chacune des trois compositions dans la proportion correspondant au taux molaire désiré, la compensation de la reprise en fer des deux broyages étant déjà prise en compte. Il ne s'agit en effet, à ce stade, pas de ferrites de cuivre, zinc et nickel formés, mais juste du mélange d'oxydes dans les bonnes proportions.

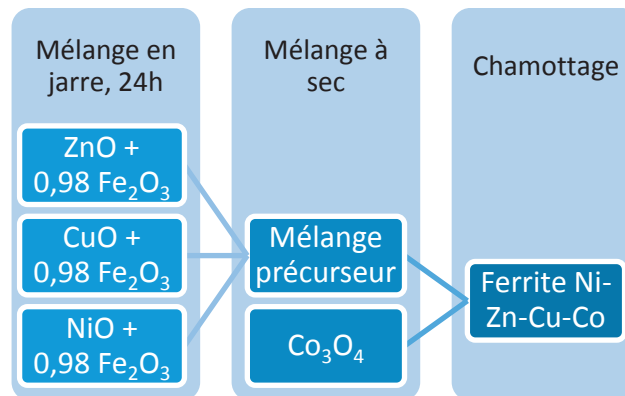


Figure 81 – Procédé d’élaboration de ferrites Ni-Zn-Cu-Co à partir de mélanges précurseurs des ferrites de nickel, de zinc et de cuivre

Les études précédentes ont montré que l’augmentation du taux de nickel dans les ferrites Ni-Zn-Cu avait pour effet de diminuer la perméabilité. La modification du procédé d’élaboration a permis de réaliser différents lots aux rapports Ni/Zn différents en parallèle, et plus rapidement.

Six compositions de ferrites composent cette étude. Cinq d’entre elles ont été réalisées par le procédé décrit ici, et une composition a été élaborée selon le procédé classique du mélange des oxydes dans les bonnes proportions, en jarre :

- Procédé classique :



Il s’agit ici d’une composition de faible perméabilité réalisée en amont. L’objectif initial de cette composition était une bonne densification à 900°C, aussi le taux de cuivre a été fixé à 0,2. Afin de s’assurer d’obtenir de bonnes performances en puissance, le taux de cuivre des cinq ferrites réalisés avec le procédé modifié sera fixé à 0,1.

- Procédé modifié :

- $\text{Ni}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$
- $\text{Ni}_{0,675}\text{Zn}_{0,225}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$
- $\text{Ni}_{0,55}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$
- $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$
- $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$

Indépendamment du procédé de mélange initial utilisé, ces compositions ont toutes été chamottées à 800°C pendant 2h, puis rebroyées 30 minutes par attrition. En effet, après le chamottage les procédés sont identiques. La suspension est donc récupérée après attrition, placée à l'étuve, tamisée à 400µm.

La poudre ainsi obtenue est enrobée, puis compactée sous forme de tores pour les mesures électriques bobinées, et de pastilles pour l'observation de leur état de surface.

3.2. DENSIFICATION ET PERMEABILITE INITIALE STATIQUE

3.2.1. FRITTAGES ET DENSIFICATION

Les échantillons ainsi formés sont ensuite frittés selon le cycle classique comportant une première phase de déliantage. La température du palier de 2h est en premier lieu fixée à 900°C, afin de s'assurer que ces compositions à faible perméabilité puissent être utilisées dans d'éventuels composants passifs cofrittés.

Comme le montre le Tableau 13, les deux compositions possédant le plus fort taux de nickel montrent une faible densification à 900°C. Aussi, afin de pouvoir les comparer aux autres en termes de performances, un traitement thermique différent leur est appliqué, avec un palier de 2h à 920°C.

Ici encore, la composition ayant le plus fort taux de nickel montre une densification faible, s'accompagnant d'une perméabilité fortement diminuée, à cause de la porosité trop importante. Pour cette composition spécifique, un frittage à 960°C pendant 2h a été effectué, afin de parvenir à densifier le matériau.

Pour chaque composition, deux échantillons toriques ont été réalisés afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de divergence des résultats. Pour une meilleure lisibilité, des noms ont été donnés aux différentes compositions en rapport à leur perméabilité statique, comme présenté sur le Tableau 13. Le ferrite µ60 provient d'une série antérieure et a été élaboré selon un taux de cobalt différent.

	T _{frittage}	Densité (g/cm ³)	Perméabilité statique	Nom	Taux de Co
Ni_{0,85}Zn_{0,05}Cu_{0,1}	900°C	3,64	5,5	« µ25 »	0,014
	920°C	3,93	6		
	960°C	5,07	24		
Ni_{0,675}Zn_{0,225}Cu_{0,1}	900°C	4,91	38	« µ40 »	0,014
	920°C	5,12	39		
Ni_{0,6}Zn_{0,2}Cu_{0,2}	900°C	5,10	60	« µ60 »	0,028
Ni_{0,55}Zn_{0,45}Cu_{0,1}	900°C	5,15	78	« µ80 »	0,014
Ni_{0,5}Zn_{0,4}Cu_{0,1}	900°C	5,20	106	« µ100 »	0,014

$\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}$	900°C	5,088	135	« $\mu 135$ »	0,014
---	-------	-------	-----	---------------	-------

Tableau 13 – Densité après frittage et perméabilité initiale de ferrites à faible perméabilité

Une forte température est nécessaire au ferrite $\mu 25$ pour obtenir une densité supérieure à 5 g/cm³. Ce matériau peut donc être exclu de toute utilisation en cofrittage. De plus, les pertes totales, qui font l'objet de la partie suivante, sont trop élevées pour être mesurées dans de bonnes conditions. La caractérisation en puissance de ces matériaux se fera donc pour les compositions allant de $\mu 40$ à $\mu 135$.

3.2.2. ANALYSE MICROSTRUCTURALE

Nous avons vu dans le Chapitre II que les propriétés magnétiques dépendaient fortement de la taille des grains et de la porosité. Afin d'observer la microstructure du matériau fritté, une analyse microscopique de la surface d'une pastille est réalisée. Celle-ci consiste en trois étapes :

- L'élaboration d'échantillons frittés au format de pastilles :
Ce format permet d'obtenir une surface plane suffisamment large pour être par la suite observée au microscope optique.
- Le polissage fin :
Il est réalisé afin d'aplanir la surface que l'on désire observer.
- L'attaque thermique :
Cette étape est primordiale pour l'observation des grains sur la surface polie.

Dans les mêmes conditions de frittage que les échantillons toriques à caractériser, l'observation des pastilles permet de renseigner sur la granulométrie des ferrites ainsi élaborés. Les pastilles ainsi frittées et polies sont ensuite soumises à une attaque thermique, qui consiste en une montée rapide en température jusqu'à la température de frittage (900°C). A cette température, les joints de grains de ces ferrites sont visibles. Si tôt cette température atteinte, les échantillons sont alors immédiatement sortis du four à 900°C et plongés dans de l'eau à température ambiante. Cette manipulation fige l'échantillon dans son état à haute température, révélant les joints de grains qui se trouvaient à l'état liquide. Les grains et les joints de grains sont alors bien visibles et la microstructure de l'échantillon est observable par microscopie optique simple. L'attaque thermique représente un choc thermique très important, et les contraintes thermomécaniques générées entraînent une fissuration du matériau, comme illustré sur la Figure 82 (a). Cependant, l'observation reste possible dans les zones non touchées par les fissures, comme le montre la Figure 82 (b).

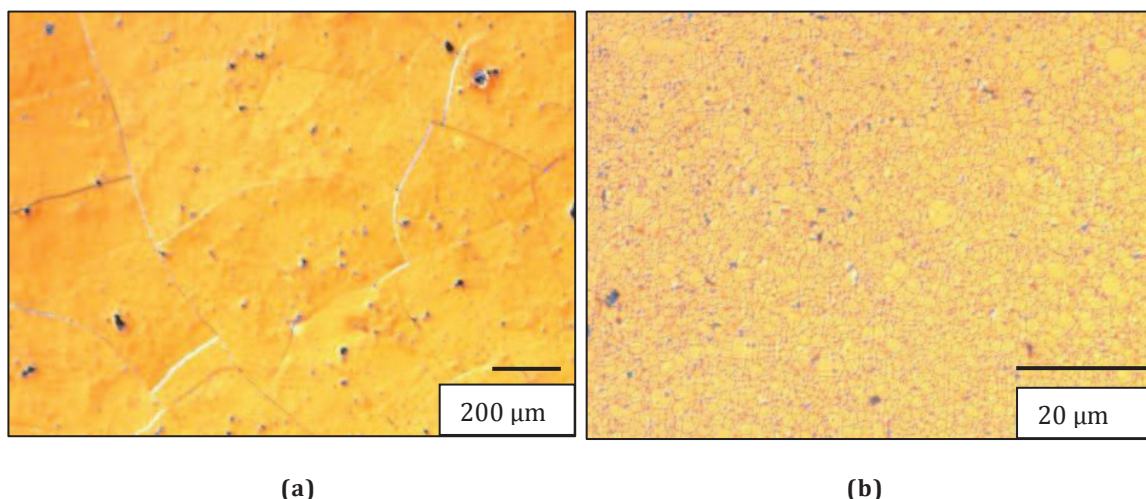


Figure 82 – Micrographie optique du ferrite $\mu 60$: $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

La couleur jaune provient d'un filtre interne au microscope, qui permet d'obtenir un contraste entre les surfaces planes (grains polis) et les joints de grains. Cette analyse a permis de constater que le procédé d'élaboration de ferrites à faible perméabilité permet d'obtenir une microstructure fine et homogène.

Les grains sont en effet de l'ordre du micromètre, et il y a peu de dispersion en taille. La porosité ouverte est également peu présente. Ce type de granulométrie est bénéfique pour les performances en puissance.

Des grains plus fins, une granulométrie homogène et une structure avec peu de défauts sont en effet autant de facteurs permettant de limiter les pertes du matériau magnétique.

3.2.3. PERMEABILITE INITIALE

La Figure 83 présente la variation de la perméabilité statique des ferrites élaborés en fonction du taux de nickel.

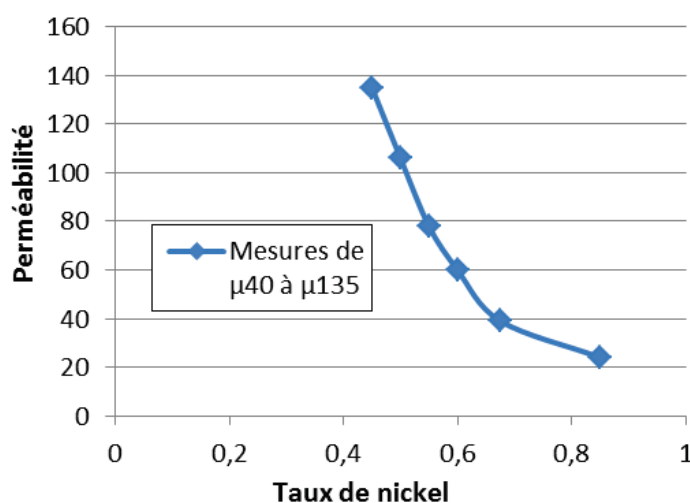


Figure 83 – Perméabilité initiale de ferrites $\text{Ni}_x\text{Zn}_{0,9-x}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_e$ en fonction de x

Les mesures de perméabilité initiale statique sont mesurées en relevant les valeurs de perméabilité initiale complexe à basse fréquence de chaque matériau, présentés sur la Figure 84. L'observation de ces spectres montre une stabilité de la perméabilité initiale complexe jusqu'à 20 MHz pour les perméabilités les plus élevées, et jusqu'à 100 MHz pour les perméabilités les plus faibles.

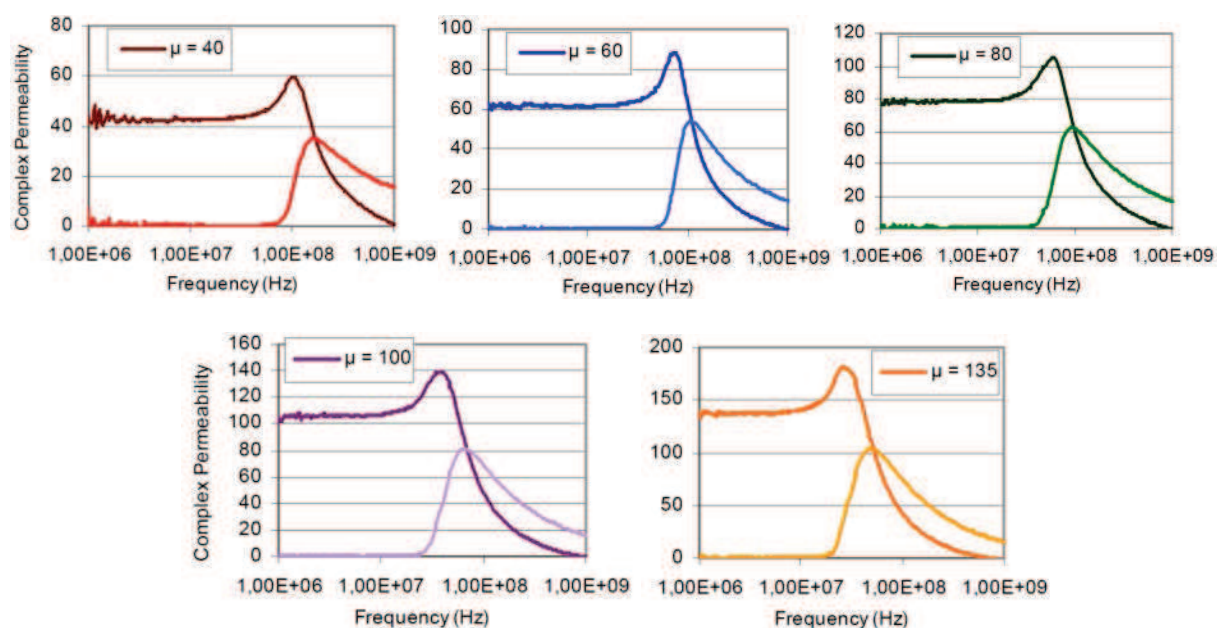


Figure 84 – Spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence des compositions μ_{40} , μ_{60} , μ_{80} , μ_{100} et μ_{135}

La partie réelle de la perméabilité initiale complexe μ' des ferrites Ni-Zn-Cu-Co possède un caractère assez résonnant, contrairement aux ferrites Mn-Zn. Ceci est en partie dû à l'effet du cobalt. En effet, l'évolution des spectres $\mu(f)$ des ferrites Ni-Zn-Cu substitués par le cobalt est une conséquence de l'anisotropie induite par les ions cobalt, qui modifie la dynamique des parois, ce qui entraîne un caractère très résonnant des spectres [Luc2].

Cependant, l'interprétation de ces spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence n'est pas simple, et de nombreuses hypothèses peuvent être prises en compte. Il existe des modèles se basant sur les paramètres régissant les deux mécanismes d'aimantation (déplacement de parois, rotations de spins), mais dans la plupart des cas, bien qu'il soit démontré que les déplacements de parois interviennent à plus basses fréquences que les rotations de domaines, l'influence en fréquence de ces mécanismes est délicate à dissocier l'une de l'autre.

Ici, les pics de résonance sont bien marqués, et on constate que la partie imaginaire de la perméabilité μ'' reste quasi-nulle jusqu'à une certaine fréquence, et augmente assez rapidement à l'approche de la résonance. Cette courbe représentant la partie dissipative de la perméabilité,

afin de diminuer les pertes totales du matériau, il est important de situer la fréquence de travail avant la montée de μ'' .

C'est le cas pour l'application à haute fréquence des ferrites réalisés dans cette étude, leur fréquence de travail étant bien inférieure à 20 MHz. Les matériaux à faible perméabilité élaborés dans cette étude ont en effet été caractérisés en puissance à 1,5 MHz et 2 MHz.

Cette étude, en plus de permettre une vérification de la perméabilité des ferrites élaborés et de son évolution en fréquence, a permis de réaliser une courbe « $\mu(x)$ », avec x le taux de nickel dans la formulation. Cette courbe, représentée précédemment sur la Figure 83, permettra, dans les études suivantes, de connaître le rapport Ni/Zn à utiliser sur la formulation d'un ferrite Ni-Zn-Cu-Co pour obtenir la perméabilité désirée.

3.3. PERTES TOTALES

3.3.1. MESURES AU WATTMETRE

Les ferrites à faibles perméabilité élaborés dans cette partie ont par la suite été caractérisés en puissance. Des mesures de pertes totales ont été réalisées sur les cinq formulations, de μ_{40} à μ_{135} . Elles ont été réalisées pour une induction allant de 5 mT à 25 mT, à température ambiante, et pour des fréquences de 1,5 MHz (Figure 85a) et 2 MHz (Figure 85b).

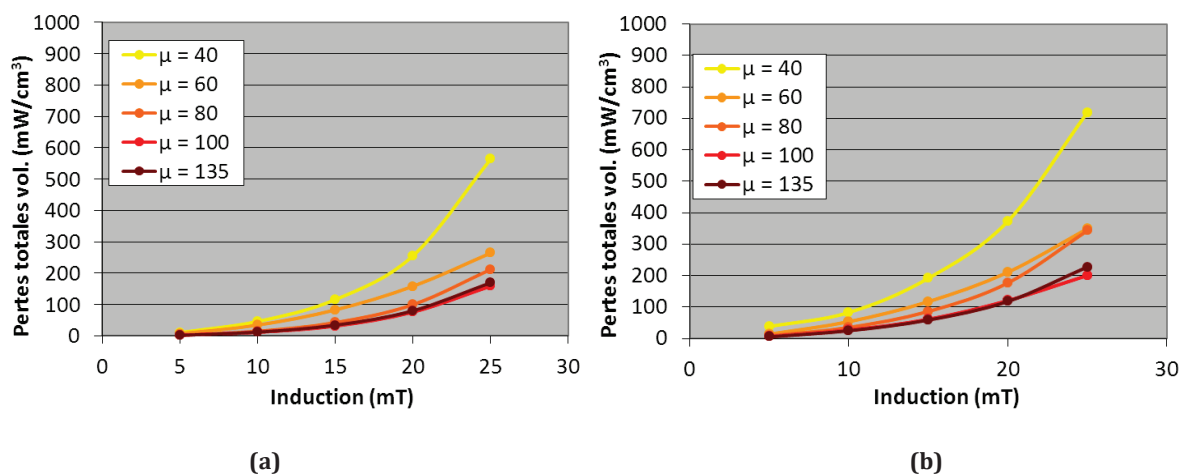


Figure 85 – Mesures de pertes totales de ferrites Ni-Zn-Cu-Co à faible perméabilité de 5mT à 25mT à 1,5 MHz (a) et 2 MHz (b), à température ambiante

Les pertes augmentent en fonction de l'induction, proportionnellement à B^β , avec $\beta \geq 2$. Grâce à la substitution par le cobalt (dont le taux est égal à 0,014 moles sauf pour la composition μ_{60} où le taux est égal à 0,028), et une optimisation de la granulométrie des poudres et du procédé d'élaboration, des ferrites à perméabilité et pertes faibles ont été obtenus.

Si des pertes volumiques totales minimales équivalentes sont mesurées pour les ferrites $\mu 135$ et $\mu 100$ à 200 mW/cm^3 à $1,5 \text{ MHz}$, ces dernières augmentent lorsque la perméabilité diminue. Ceci est dû à l'augmentation du taux de nickel. En effet, dans les ferrites Ni-Zn, le nickel a pour effet d'augmenter l'anisotropie magnéto-cristalline du matériau, ce qui génère des pertes par hystérésis. Dans l'objectif de diminuer les pertes totales de ferrites Ni-Zn-Cu et de diminuer leur perméabilité initiale, le rôle du cobalt est donc justifié, de par son anisotropie induite. Celle-ci entraîne une diminution des pertes, et une diminution de la perméabilité du matériau.

Les pertes restent faibles, comprises entre 200 mW/cm^3 et 350 mW/cm^3 à $1,5 \text{ MHz}$ pour les matériaux $\mu 60$ à $\mu 135$. Ces dernières sont supérieures pour le matériau $\mu 40$, en effet le taux de nickel est ici très élevé ($0,85 \text{ mol}$), et l'anisotropie magnéto-cristalline du ferrite substitué par les $0,014 \text{ mol}$ de cobalt semble être trop élevée.

Comme précisé précédemment, le ferrite $\mu 60$ provient d'une étude différente. Il est le seul matériau de cette série à posséder un taux de cobalt égal à $0,028 \text{ moles}$, tous les autres possédant un taux de $0,014 \text{ moles}$. Les pertes s'en voient diminuées, et se rapprochent de celles des matériaux à perméabilités plus élevées.

Une solution pour diminuer les pertes du ferrite $\mu 40$, qui se démarquent des autres pertes totales mesurées, serait d'élaborer un ferrite au même rapport Ni/Zn, mais substitué par un taux de cobalt supérieur, tel que $0,021 \text{ mol}$.

Un taux supérieur entraînerait certainement, ici aussi, une légère diminution de la perméabilité du ferrite, donc le taux de nickel devrait être légèrement compensé afin d'obtenir une perméabilité égale à 40 .

3.3.2. MESURES A L'ANALYSEUR B/H

Les échantillons à faible perméabilité de cette partie ont été choisis pour faire l'objet d'une étude comparative entre deux méthodes de mesures de pertes : la mesure au wattmètre et la mesure à l'analyseur B/H SY-8218, acquis par le laboratoire durant les derniers jours de cette thèse. Le fonctionnement de cette méthode est décrit dans le chapitre III.

Les mesures de pertes ont permis de tracer de nouvelles courbes atteignant des inductions plus élevées que celles de la mesure au V-A-W-mètre. Les courbes des échantillons $\mu 40$, $\mu 60$, $\mu 80$ et $\mu 135$ obtenues dans la partie précédente ont été superposées aux courbes mesurées grâce à l'analyseur B/H et sont représentées sur la Figure 86.

Des résultats très proches sont observés tant que l'induction ne dépasse pas un seuil critique, environ 20 mT pour les échantillons $\mu 40$ à $\mu 80$. Les mesures à l'analyseur étant contrôlées par le champ H, les résultats semblent montrer qu'il existe un champ magnétique critique à partir

duquel les pertes subissent une hausse importante. L'augmentation la plus brutale est observée pour l'échantillon $\mu 40$.

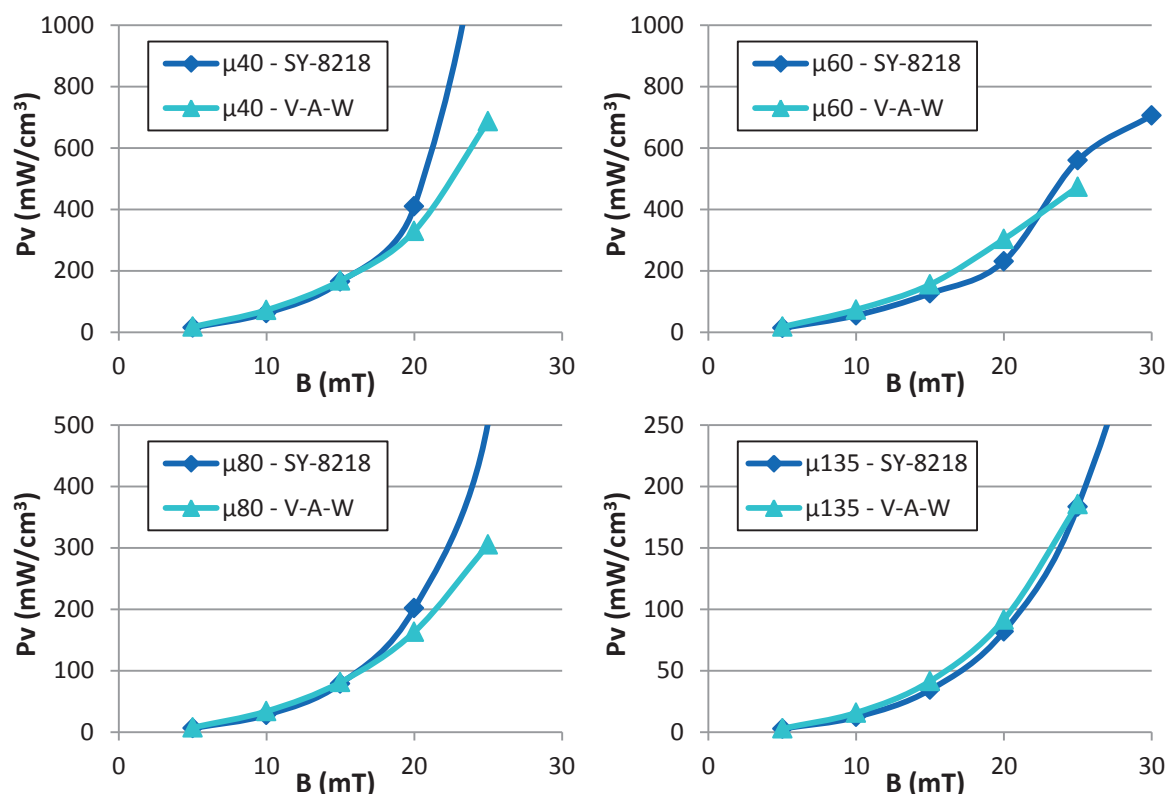


Figure 86 – Comparaison des mesures obtenues au wattmètre et à l'analyseur B/H

Ces différences sont essentiellement liées à un problème de mesure et de maîtrise de l'analyseur, l'appareil n'ayant été acquis que dans les dernières semaines de ces travaux de thèse. Les différences sont par ailleurs sans doute dues au fait que ce ne sont pas les mêmes tores qui sont comparés et qu'on avait observé une dispersion pouvant s'expliquer par des champs seuils différents d'un tore à l'autre. Cet écart est probablement dû à une différence de microstructure.

Plus la perméabilité est faible, plus le champ magnétique nécessaire pour obtenir 25 mT est élevé, et dans le cas de l'échantillon à la perméabilité la plus faible ($\mu 40$), 20 mT correspond à un champ de 340 A/m.

Pour l'échantillon $\mu 135$, des mesures jusqu'à 50 mT ont été effectuées sans que le champ ne dépasse 160 A/m. La perméabilité légèrement plus élevée du matériau permet à l'appareil d'obtenir les inductions souhaitées en limitant le champ appliqué. Dans ces conditions, les pertes entre les deux méthodes sont quasiment identiques, confirmant la justesse des résultats obtenus par la mesure au wattmètre.

Ces mesures ayant été réalisées à la fin de ces travaux de thèse, les résultats ne sont pas nombreux. Cependant, ils permettent d'ores et déjà d'évaluer la réponse de ces ferrites à une excitation magnétique contrôlée et bénéficieront d'approfondissement dans les travaux futurs.

3.4. CONCLUSIONS SUR L'EFFET DU RAPPORT NI/ZN

Grâce à la substitution par le cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu dont la formulation et la microstructure ont été optimisées pour obtenir des perméabilités faibles, des pertes significativement plus faibles que celles des matériaux de l'état de l'art actuel ont été mesurées, et ce pour chaque composition élaborée dans cette étude.

En effet, dans cette gamme de perméabilité, et pour des densités identiques, les valeurs de l'état de l'art des pertes totales des ferrites à 1,5 MHz et 25 mT sont généralement supérieures à 1000 mW/cm³.

Pour les matériaux magnétiques industriels standards autre que des ferrites, dans cette gamme de perméabilité, les pertes à 1,5 MHz et 25 mT atteignent des valeurs supérieures à 2 W/cm³, ce qui est très largement supérieur aux ferrites réalisés au laboratoire lors de cette étude, dont les valeurs, pour des perméabilités comprises entre 100 et 135, descendent jusqu'à 200 mW/cm³, soit dix fois inférieures.

Bien que cette substitution par le cobalt entraîne une diminution de la perméabilité initiale de ces ferrites, cette dernière est essentiellement régie par le rapport Ni/Zn dans la formulation du ferrite.

Une bonne maîtrise du procédé et du taux de nickel et de zinc dans la composition a permis de réaliser des échantillons denses à la perméabilité facilement réglable et aux pertes faibles, et l'élaboration de plusieurs formulations a permis de tracer une courbe de perméabilité initiale en fonction du taux de nickel dans les ferrites $\text{Ni}_x\text{Zn}_{0,9-x}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$.

Cette courbe permettra, dans les études futures, d'élaborer directement un ferrite Ni-Zn-Cu-Co à la perméabilité précise souhaitée, sous réserve de suivre le même procédé, car chaque étape est importante et est susceptible de modifier la perméabilité de l'échantillon dense final.

4. INFLUENCE DE LA STOECHIMETRIE EN FER SUR LES FERRITES NIZNCU

Un avantage de la sous-stœchiométrie en fer est qu'elle génère des lacunes d'oxygène, qui facilitent la densification, paramètre important pour le cofrittage à basse température et pour la diffusion des ions cobalt. De ce fait, la formulation des ferrites Ni-Zn-Cu-Co peut en réalité s'écrire $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{Co}_e\text{Fe}_{2\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, avec $x+y+z = (1-\varepsilon)$.

Des études antérieures ont montré que les propriétés des ferrites Ni-Zn-Cu restaient stables sur une gamme de défaut de fer assez large [Age], mais qu'elles pouvaient se détériorer si le défaut de fer devenait trop important [Luc]. Cependant ces études possèdent un caractère « global », ne prenant en considération que des défauts de fer de 1%, 2% et 3% molaires, et il nous a semblé

bon de les affiner à l'aide de mesures supplémentaires et en réduisant le pas entre les différents taux étudiés.

L'influence du défaut de fer sur la densification, la perméabilité initiale complexe, les pertes totales a été étudiée pour deux ferrites Ni-Zn-Cu-Co, l'un possédant une perméabilité faible, proche de 60, et l'autre une perméabilité plus élevée, proche de 500. Dans la suite des travaux, ces ferrites seront respectivement référencés $\mu 60$ et $\mu 500$.

Pour chaque composition réalisée, sept taux de fer différents ont été envisagés. Pour chaque série, $\mu 60$ et $\mu 500$, une composition de 300g de ferrite à défaut de fer élevé a été élaborée par procédé céramique classique.

Après broyage en jarre des 300g de poudre de chaque série, les compositions à fort défaut de fer ont alors été séparées en sept lots de 40g. A chaque lot a été ajoutée une quantité d'oxyde de fer dans les proportions calculées pour augmenter le taux de fer de la formulation par pas de 0,01 mole.

Une bonne connaissance du procédé de fabrication permet de régler avec précision le taux de fer de chaque composition réalisée. Afin de couvrir toute la zone qui nous intéresse, allant du fort défaut au très léger excès de fer, le taux de fer de la composition initiale a été fixé à 5% molaire, ce qui correspondrait théoriquement à une formulation en fer de $\text{Fe}_{1,9}$.

Cependant, le procédé d'élaboration implique une reprise en fer lors des deux broyages, en jarre et par attrition. Une fois pris en compte cette reprise en fer, le taux molaire de fer de 1,9 est rehaussé à environ 1,96.

Enfin, afin d'améliorer les performances des matériaux élaborés, après le mélange en jarre des oxydes précurseurs, mais avant le chamottage, une substitution par le cobalt est effectuée.

Le taux de cobalt étant, dans cette étude, fixé à 0,014mol, son insertion dans la structure du ferrite entraîne, comme expliqué précédemment, une diminution du taux de fer de la composition. Le taux de fer devient, une fois toutes les influences du procédé d'élaboration prises en compte, environ 1,945mol pour la composition de base, la plus en défaut.

Sur un second lot de 40g, en même temps que l'ajout de cobalt, une quantité d'oxyde de fer est ajoutée à la composition, calculée pour augmenter le taux molaire de fer de 0,01mol. Sur le lot suivant, de l'oxyde de fer est également ajouté, cette fois-ci de manière à augmenter le taux de 0,02mol, etc...

En répétant cette manipulation six fois, par pas de 0,01mol, et pour chacune des deux séries, quatorze compositions ont été obtenues, réunies dans le Tableau 14, d'une formulation très sous-stœchiométrique en fer à une formulation en très léger excès.

Série $\mu 60$ Rapport Ni/Zn = 3	Série $\mu 500$ Rapport Ni/Zn = 0,64	Stœchiométrie en fer (en % molaire)
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,945}\text{O}_{4\pm\gamma}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,945}\text{O}_{4\pm\gamma}$	-2,75%
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,955}\text{O}_{4\pm\gamma}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,955}\text{O}_{4\pm\gamma}$	-2,25%
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,965}\text{O}_{4\pm\gamma}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,965}\text{O}_{4\pm\gamma}$	-1,75%
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_{4\pm\gamma}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_{4\pm\gamma}$	-1,25%
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,985}\text{O}_{4\pm\gamma}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,985}\text{O}_{4\pm\gamma}$	-0,75%
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,995}\text{O}_{4\pm\gamma}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,995}\text{O}_{4\pm\gamma}$	-0,25%
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2,005}\text{O}_{4\pm\gamma}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2,005}\text{O}_{4\pm\gamma}$	+0,25%

Tableau 14 – Compositions à taux de fer compris entre $\text{Fe}_{1,945}$ et $\text{Fe}_{2,005}$ pour des ferrites Ni-Zn-Cu-Co de rapport Ni/Zn de 3 et 0,64

4.1. DENSIFICATION

4.1.1. MESURES DE DENSITE

Afin de les caractériser en fréquence et en puissance, tous les échantillons réalisés sont de forme torique. De plus, pour chaque formulation, deux tores ont été préparés, afin de vérifier la répétabilité du procédé et la fiabilité des valeurs obtenues.

Une fois les quatorze lots de 40g chamottés, ils sont individuellement rebroyés, puis tamisés à 400 μm . La suite du procédé est identique au procédé céramique classique, détaillé dans le Chapitre III. Pour rappel, à chaque lot est ajouté 0,25% en masse de Bi_2O_3 par mélange à sec, afin d'aider la densification à 900°C.

Enfin, une certaine masse de poudre est compactée par pressage uniaxial afin d'obtenir deux tores de ferrites crus par composition. Ces tores ont été par la suite frittés à 900°C pendant 2h sous air.

La première information que l'on peut retirer des échantillons toriques ainsi frittés, et qui renseigne du bon déroulement du frittage, est la densité du matériau. Le volume d'un tore étant facilement calculable géométriquement, la masse volumique est mesurée par simple mesure des dimensions et pesée de précision.

4.1.1.1. SERIE $\mu 60$: RAPPORT NI/ZN = 3

Les résultats des mesures de densité des tores élaborés à partir de la série $\mu 60$ sont représentés sur la Figure 87, représentant la masse volumique en g/cm^3 en fonction de la stœchiométrie en fer, exprimée en pourcentage molaire.

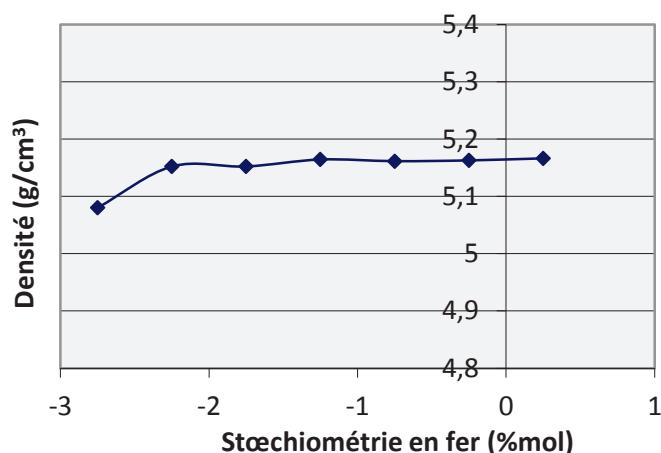


Figure 87 – Densification d'un ferrite Ni-Zn-Cu-Co au rapport Ni/Zn=3 en fonction de sa stœchiométrie en fer

La plupart des échantillons réalisés à partir de la formulation $\mu 60$ montrent une bonne densification, leur masse volumique atteignant pour la majeure partie $5,15 \text{ g/cm}^3$, ce qui représente environ 96,5% de la densité théorique du matériau.

Ceci est dû au taux de cuivre supérieur au taux utilisé dans la plupart des formulations de ces travaux de thèse, de 0,2 mole. Les formulations à fort taux de nickel ayant plus de difficultés à densifier à basse température, un taux de cuivre de 0,2mol est en effet appliqué à la composition initiale de cette série. Ce taux garantit au matériau une meilleure densification au détriment des performances du matériau magnétique.

Cette étude ayant un but comparatif, cela ne pose pas de problème. De plus, ce taux de 0,2mol reste suffisamment faible pour éviter une détérioration importante des propriétés magnétiques.

L'oxyde de bismuth également ajouté à la poudre de ferrite a permis d'atteindre ces bons résultats de densification, bien que l'on constate une diminution de la densification du ferrite au défaut de fer le plus important. Lorsque le défaut de fer devient trop important, il semble donc que la densification ne se fasse plus aussi efficacement.

Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait qu'il existe un taux maximal de lacunes d'oxygène générées par la déficience en fer de la formulation, et qu'une diminution supplémentaire du taux de fer entraînerait l'apparition d'impuretés, d'oxydes précurseurs NiO et ZnO qui ne peuvent plus réagir plus avec le fer.

Cependant, cette seule mesure de densité ne permet pas d'apporter plus de conclusions, et la stœchiométrie en fer ne semble pas avoir un impact important sur cette série d'échantillons.

4.1.1.2. SERIE $\mu 500$: RAPPORT NI/ZN = 0,64

Les résultats des mesures de densité des tores sont donnés sur la Figure 88, représentant la masse volumique en g/cm^3 en fonction de la stœchiométrie en fer, exprimée en pourcentage molaire.

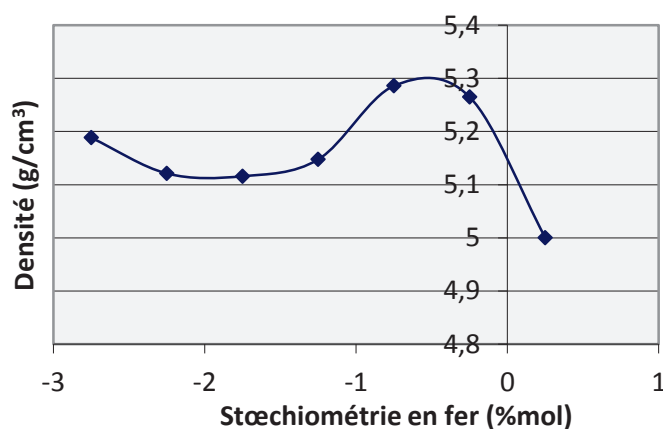


Figure 88 – Densification d'un ferrite Ni-Zn-Cu-Co au rapport Ni/Zn=0,64 en fonction de sa stœchiométrie en fer

A nouveau, la densification des échantillons élaborés à partir des compositions $\mu 500$ est élevée, montrant des valeurs entre $5,1 \text{ g/cm}^3$ et $5,3 \text{ g/cm}^3$, soit entre 95,6% et 99,4% de la densité théorique.

De par le taux de cuivre de 0,1, plus faible que celui de la série précédente, la densification est moins facilitée à 900°C et l'allure de la courbe est cette fois plus variable, apportant en conséquence plus de conclusions.

Si une légère diminution de la densité n'est cette fois-ci pas observable pour les très forts défauts de fer, on constate une chute de cette dernière au passage de la sous-stœchiométrie à la sur-stœchiométrie, de $5,27 \text{ g/cm}^3$, soit 98,9% de la densité théorique, à 5 g/cm^3 , soit seulement 93,8% de la densité théorique.

L'ajout de bismuth permet de rester à des valeurs supérieures à 5 g/cm^3 après frittage à 900°C , mais la chute de densité de l'échantillon à 0,25% molaire d'excès de fer reste tout de même visible. Elle est justement due à la sur-stœchiométrie en fer du ferrite, qui en plus de diminuer la résistivité électrique du ferrite, détériorant ses performances, génère des impuretés, représentées majoritairement par l'oxyde de fer en excès qui ne réagit pas avec la composition, et détériore de ce fait la densification du ferrite.

Enfin, une densification maximale (plus de 99% de la densité théorique) est observée pour les défauts de fer de 0,25%mol et 0,75%mol. Au vu des résultats de densification, d'un point de vue chimique, le taux de fer optimal semble être un léger défaut, tout en restant proche de la stœchiométrie.

4.1.2. ANALYSE MICROSTRUCTURALE

Afin de vérifier le bon déroulement du frittage des échantillons de ces différentes séries, en complément de la mesure de densité, une analyse microstructurale au microscope optique a été réalisée. Le principe est détaillé dans la partie 3 de ce chapitre.

L'observation microscopique a donc révélé des microstructures en accord avec les densités mesurées, montrant une granulométrie fine et homogène, comme présenté sur la Figure 89.

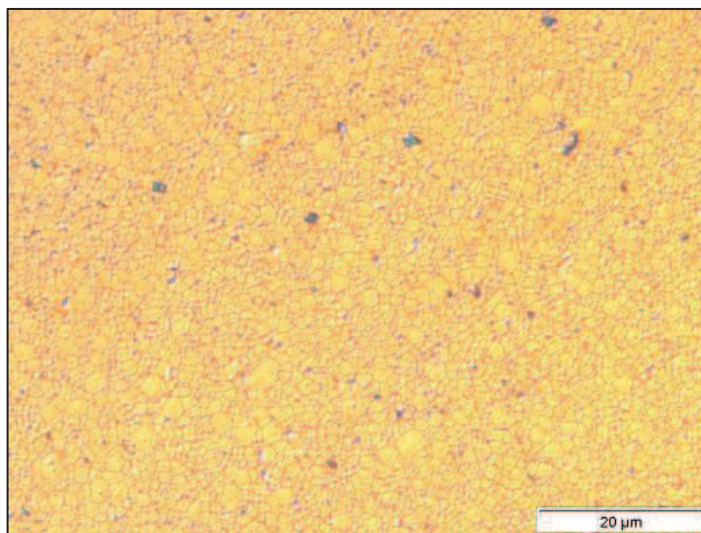


Figure 89 – Micrographie optique de la surface d'un échantillon de ferrite de formulation $(\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2})_{1-0,014}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_{4\pm\gamma}$

La Figure 90 représente quelques micrographies optiques de différents échantillons de la série $\mu 60$, en fonction du défaut de fer présent dans la formulation. La microstructure est fine et homogène pour l'ensemble des échantillons des deux séries, les observations microscopiques de la série $\mu 500$ ont en effet donné des résultats comparables.

Dans les deux séries, des zones de grossissement exagéré des grains sont observées, apparaissant comme des « tâches » jaunes sur la Figure 90. Ces zones, plus larges et nombreuses à mesure que l'on se rapproche de la stœchiométrie sont semblables aux observations de J. Töpfer en 2005, lorsqu'il s'est intéressé à l'influence du bismuth sur la densification de ferrites Ni-Zn-Cu (voir Chapitre I, partie 5, Figure 12).

Ces zones de gros grains sont dues à une température de frittage trop élevée, ou à un taux de bismuth ajouté à la composition trop élevé pour cette température.

Ces zones n'apparaissant de manière croissante qu'à partir d'un taux de fer de 1,975 (-1,25% molaire par rapport à la stœchiométrie), ceci semble indiquer que la température de frittage de 900°C, bien que nécessaire à la densification des échantillons dont le défaut de fer est le plus

élevé, semble encore trop élevée pour une densification idéale des échantillons correspondant aux compositions idéales, dont le défaut de fer se situe entre -1,25% et -0,25%.

Pour les besoins de cette étude comparative, les échantillons ont subi le même traitement thermique, mais il semblerait donc que la température idéale de frittage correspondant à ce taux de bismuth de 0,25% massique varie en fonction du défaut de fer appliqué.

Ce taux de bismuth permet une bonne densification des compositions les plus en défaut de fer, mais pour obtenir des performances idéales, il est préférable que ces zones à gros grains, essentiellement causées par l'apparition de phase liquide générée par l'oxyde de bismuth, ne soient pas présentes, car si elles sont la preuve d'une bonne densification du matériau, elles peuvent entraîner une détérioration des performances en puissance du ferrite.

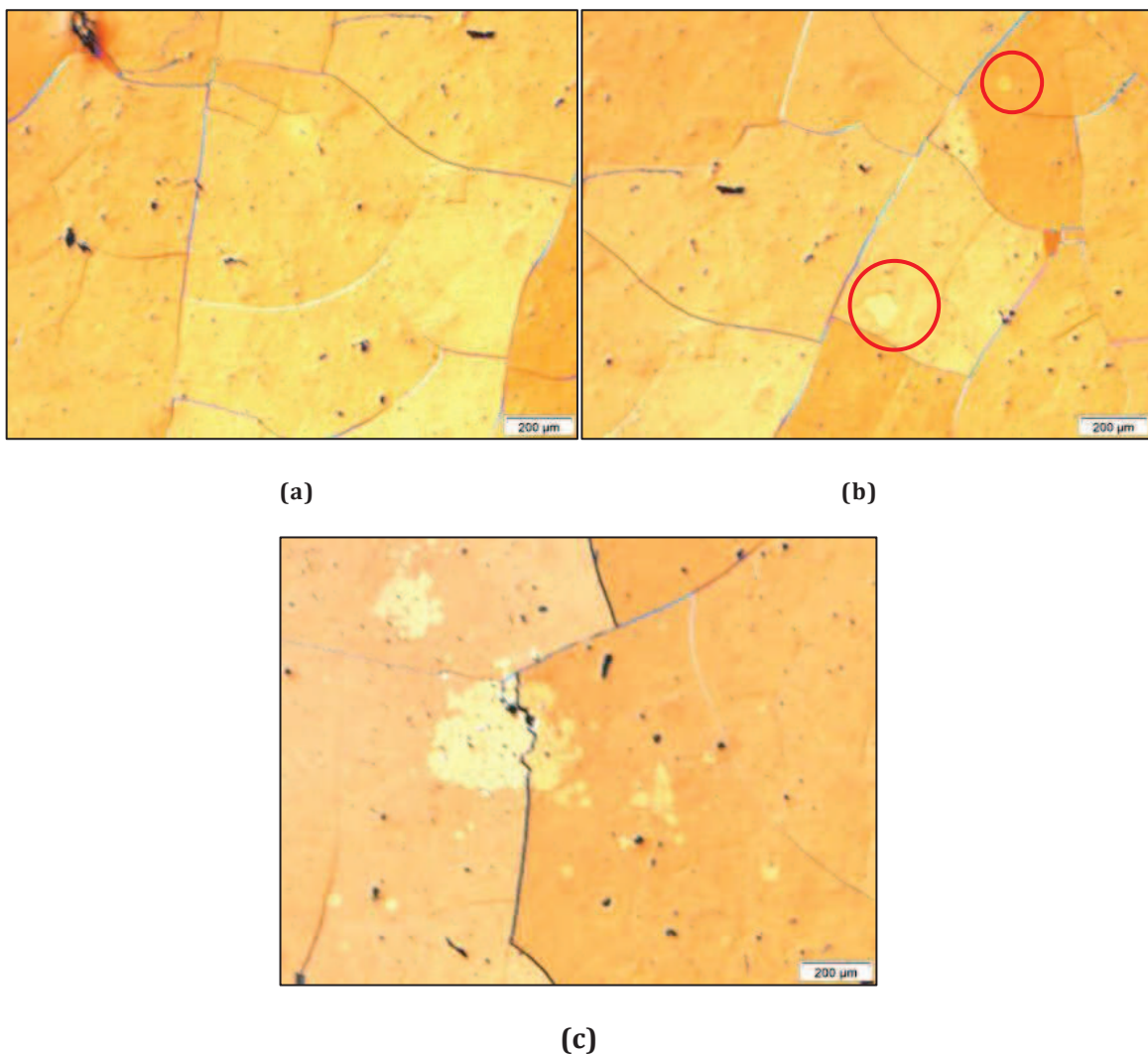


Figure 90 – Micrographie optique de la surface d'échantillons de ferrites de la série $\mu 60$ en fonction du défaut de fer appliqué : (a) -2,75%mol, (b) -1,75%mol, (c) -0,25%mol

4.2. PERMEABILITE INITIALE STATIQUE

Des mesures de perméabilité initiale complexe en fréquence ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons, afin d'évaluer l'influence du défaut de fer sur celle-ci.

4.2.1. SERIE $\mu 60$: RAPPORT NI/ZN = 3

La série $\mu 60$ montre des perméabilités initiales statiques variant entre 40 et 50. La perméabilité est légèrement inférieure à la valeur visée de 60, ceci est dû à l'ajout de cobalt à la composition, qui pour rappel a pour effet de diminuer légèrement la perméabilité initiale du ferrites Ni-Zn-Cu dans lequel il est introduit, mais de diminuer également ses pertes.

La substitution par le cobalt modifie également l'amortissement de la perméabilité initiale complexe des ferrites Ni-Zn-Cu, leur donnant un caractère résonnant, avec un pic de résonance à haute fréquence assez marqué, surtout pour les ferrites à faibles perméabilités [Luc2]. L'ensemble des spectres mesurés pour la série $\mu 60$ est représenté sur la Figure 91.

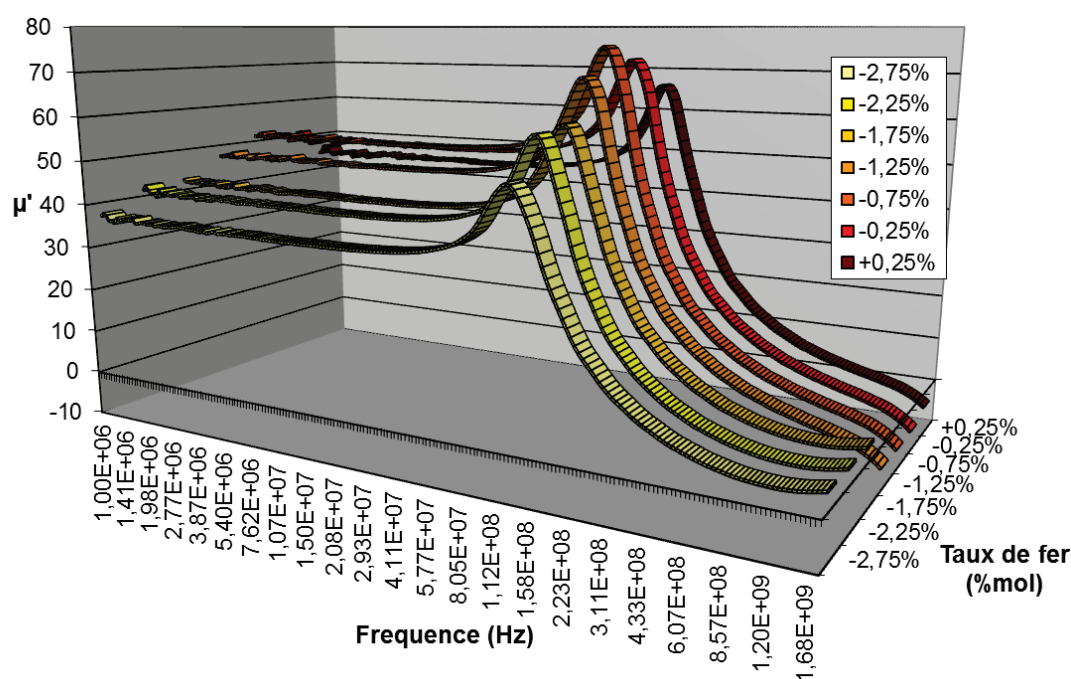


Figure 91 - Evolution de la partie réelle des spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence d'un ferrite de formulation $\mu 60$ en fonction du taux de fer par rapport à la stœchiométrie

Les spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence montrent tous un caractère résonnant assez marqué, et possèdent la même fréquence de résonance. La différence majeure est ici observée sur la valeur de la perméabilité initiale mesurée.

Pour les très forts défauts de fer, une perméabilité initiale statique de seulement 39 est observée, et à mesure que l'on réduit le défaut de fer de la formulation, la perméabilité

augmente, jusqu'à atteindre plus de 50 pour un taux de fer de -0,75% molaire par rapport à la stœchiométrie. Lorsque le taux de fer augmente à partir de cette valeur maximale, une diminution de la perméabilité s'amorce.

La diminution de la perméabilité peut être due à des défauts microstructuraux, tels que la porosité, or les mesures de densité montrent que même en léger excès de fer, la densité ne chute pas pour cette série. Cette baisse peut néanmoins s'expliquer par l'apparition d'impuretés, représentées par l'oxyde de fer en excès n'ayant pas réagi avec le ferrite stœchiométrique. Ces premiers résultats semblent donc confirmer que les deux compositions à défaut de fer maximal de la série $\mu 60$ (correspondant aux taux de fer de -0,25% et +0,25% par rapport à la stœchiométrie), correspondent bien à un passage de la sous-stœchiométrie à la sur-stœchiométrie en fer.

Au vu de ces résultats, le spectre dont la résonance est la plus marquée, et également dont la valeur de perméabilité initiale statique est la plus élevée, semble correspondre à un taux de fer optimal dans la formulation du ferrite $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$.

Afin de déterminer si le rapport Ni/Zn a une influence sur l'évolution des spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence en fonction du défaut de fer, ces mêmes mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions avec la série $\mu 500$, correspondant à une perméabilité initiale plus élevée. Cette augmentation est certainement due au grossissement des grains, car la densité reste la même.

4.2.2. SERIE $\mu 500$: RAPPORT NI/ZN = 0,64

Le faisceau des spectres de perméabilité initiale en fréquence des ferrites de formulation $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ pour un taux de fer allant de -2,75%mol à +0,25%mol par rapport à la stœchiométrie est représenté sur la Figure 92.

Les spectres de perméabilité de la série $\mu 500$ présentent une allure conforme aux ferrites Ni-Zn-Cu de cette gamme de perméabilités. Non seulement la perméabilité initiale statique est plus élevée, mais le pic résonance est quant à lui moins marqué, et la fréquence de résonance est décalée vers les basses fréquences.

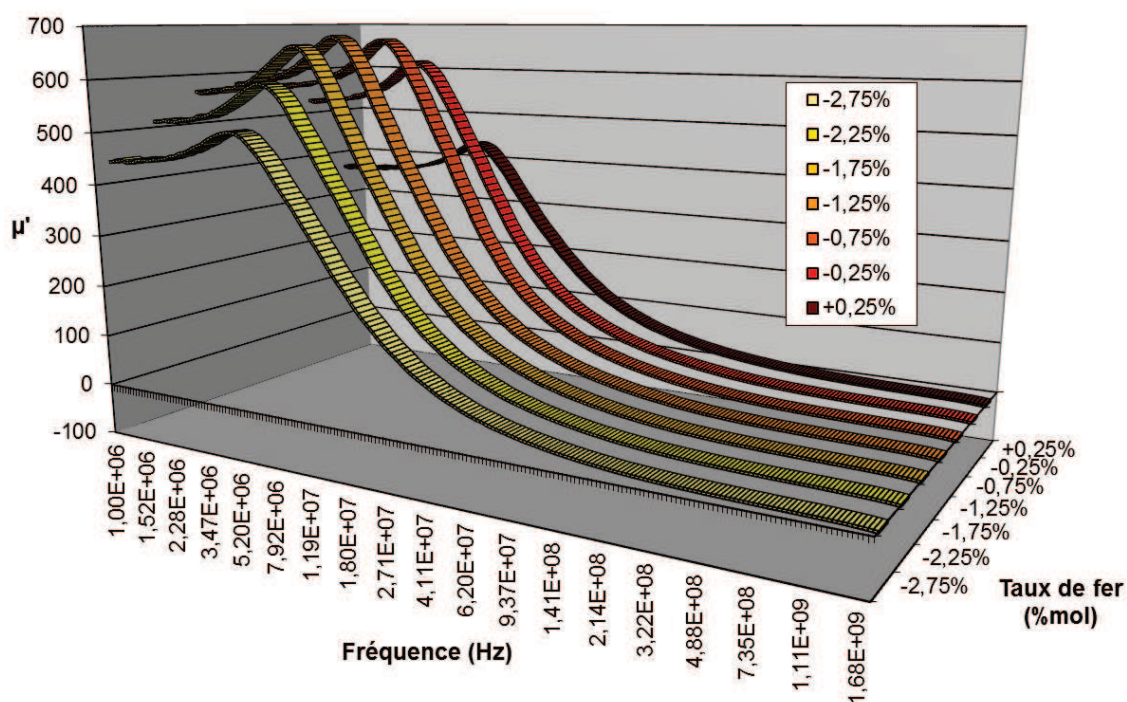


Figure 92 - Evolution de la partie réelle des spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence d'un ferrite de formulation $\mu 500$ en fonction du taux de fer par rapport à la stœchiométrie

Pour cette série, la perméabilité initiale statique, considérée ici comme la valeur de μ' à 1 MHz, varie également en fonction du taux de fer de la composition. Pour les très forts défauts, correspondant à un taux de -2,75%mol par rapport à la stœchiométrie en fer, la perméabilité initiale statique est égale à 450, puis elle augmente à mesure que l'on se rapproche de la stœchiométrie, pour atteindre un maximum de 570 à 580 pour les taux de fer de -0,75%mol à -1,25%mol.

A partir de ce maximum, l'augmentation du taux de fer dans la formulation entraîne une chute, d'abord légère à l'approche de la stœchiométrie, pour un taux de fer en défaut de -0,25%mol, puis plus brutale une fois la stœchiométrie dépassée, pour un taux de fer en excès de +0,25%mol.

Si, analogiquement à la série $\mu 60$, la diminution qui s'amorce à l'approche de la stœchiométrie en fer peut être due à des grains moins gros, une fois la stœchiométrie dépassée, la chute bien plus nette de la perméabilité initiale en fréquence s'explique également par la chute de la densité, observée dans la partie 4.1.1.2.

Une mauvaise densification du ferrite entraîne en effet l'apparition de défauts microstructuraux, tels que de la porosité, qui génère des entrefers microscopiques dans le matériau magnétique, diminuant fortement sa perméabilité apparente. Ceci explique la chute de perméabilité en sur-

stœchiométrie en fer plus visible dans la série $\mu 500$ que dans la série $\mu 60$, qui montrait une bonne densification même pour un taux de fer en excès stœchiométrique, grâce à un taux de cuivre plus important (0,2mol pour la série $\mu 60$ contre 0,1mol pour la série $\mu 500$).

4.3. PERTES TOTALES

Si l'influence du taux de fer des ferrites Ni-Zn-Cu-Co apparaît clairement sur les propriétés magnétiques, telles que la perméabilité initiale, ces matériaux étant destinés à un fonctionnement en puissance, afin de les caractériser, il est nécessaire d'en évaluer les pertes totales en puissance.

De plus, si les études antérieures se sont intéressées à l'influence du défaut de fer sur les propriétés magnétiques, elles ne font pas état de son influence sur les performances en puissance du matériau.

Des mesures de pertes totales ont donc été réalisées sur les quatorze doublons d'échantillons que comporte cette étude, correspondant aux sept taux de fer des séries $\mu 60$ et $\mu 500$

4.3.1. PERMEABILITES FAIBLES ($\mu=60$)

La Figure 93 présente les mesures de pertes à 1,5 MHz et 2 MHz, pour des inductions allant de 5mT à 25mT, par pas de 5mT, de la série $\mu 60$.

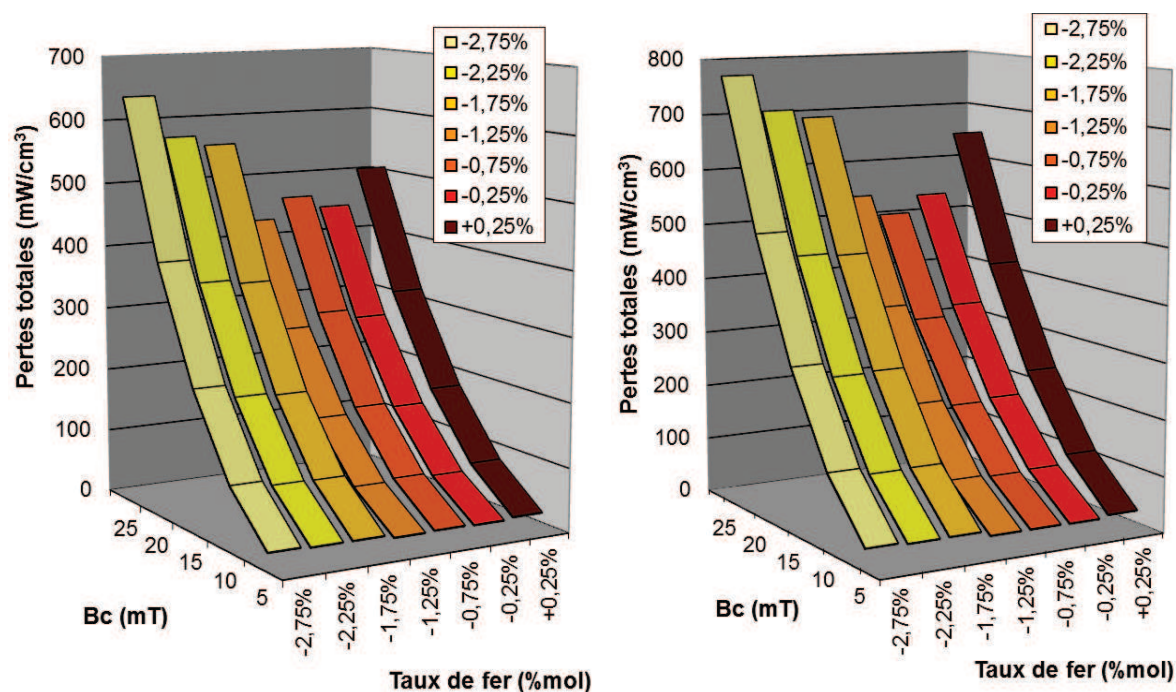


Figure 93 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz (à gauche) et à 2 MHz (à droite) de 5 à 25 mT à température ambiante des ferrites $\mu 60$ en fonction de la variation du taux de fer

Les ferrites à faible perméabilité présentent ici des pertes faibles sur l'ensemble des échantillons mesurés, de 430 mW/cm³ à 650 mW/cm³ pour les mesures à 1,5 MHz et 25 mT. A 2 MHz, elles sont comprises entre 500 mW/cm³ à 770 mW/cm³.

Bien que toutes ces mesures présentent des pertes faibles par rapport à un matériau de l'état de l'art actuel, ces derniers descendant rarement en dessous de 1 W/cm³ pour ces gammes de perméabilité, il apparaît que le taux de fer de leur formulation possède néanmoins une influence sur celles-ci.

Ces résultats font écho aux mesures de perméabilité initiale présentées dans la partie précédente, en effet, une première constatation est qu'il apparaît un minimum de pertes totales à 25 mT, à 1,5 MHz et 2 MHz, pour les taux de fer compris entre -0,25% et -1,25%. La courbe de pertes totales dont les valeurs sont les plus faibles est obtenue pour un taux de fer en défaut de -1,25% pour les mesures à 1,5 MHz, et de -0,75% pour les mesures à 2 MHz.

Bien que la mesure de pertes fournisse des résultats avec une légère incertitude, la tendance observée auparavant sur les mesures de perméabilité, qui montrait une composition optimale lorsque le taux de fer est en léger défaut, est ici également observée.

4.3.2. PERMEABILITES ELEVEES ($\mu=500$)

La Figure 94 présente les mesures de pertes à 1,5 MHz et 2 MHz, pour des inductions allant de 5mT à 25mT, par pas de 5mT, de la série $\mu 500$.

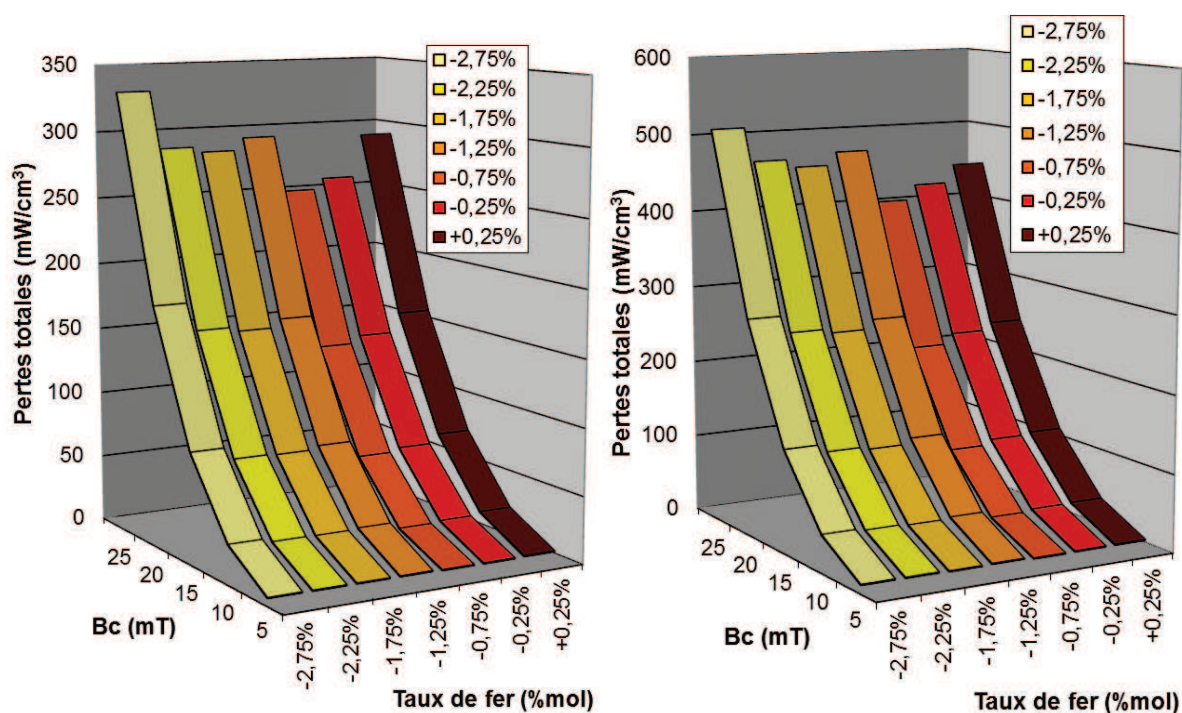


Figure 94 - Pertes totales volumiques à 1,5 MHz (à gauche) et à 2 MHz (à droite) de 5 à 25 mT à température ambiante des ferrites $\mu 500$ en fonction de la variation du taux de fer

Les ferrites à perméabilités comprises entre 450 et 550 présentent également des pertes faibles sur l'ensemble des échantillons mesurés. Les valeurs des pertes totales volumiques sont comprises entre 250 mW/cm³ et 330 mW/cm³ pour les mesures à 1,5 MHz et 25 mT, et entre 400 mW/cm³ et 500 mW/cm³ pour les mesures à 2 MHz et 25 mT, représentant ici encore des valeurs inférieures à l'état de l'art actuel.

Bien que les valeurs soient inférieures à la série $\mu 60$, une simple observation des faisceaux de courbes obtenus pour la série $\mu 500$ permet de constater une allure similaire. En effet, à 1,5 MHz comme à 2 MHz, un minimum de pertes totales est observé pour les formulations en léger défaut de fer. Ici, ce minimum est atteint, aux deux fréquences mesurées, pour la composition possédant une stœchiométrie en fer de -0,75% molaire, soit $\text{Fe}_{1,985}$.

4.4. CONCLUSIONS SUR L'EFFET DU DEFAUT DE FER

Dans cette partie, une étude approfondie sur l'effet du défaut de fer a été réalisée sur deux ferrites Ni-Zn-Cu-Co de perméabilité, donc de rapport Ni/Zn, bien différente. Grâce à une maîtrise du procédé d'élaboration et à une optimisation de la formulation, des ferrites densifiés à 900°C et possédant des pertes faibles ont pu être réalisés.

L'ajout de cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu-Co ici élaborés a permis d'atteindre des valeurs de pertes totales volumiques inférieures à l'état de l'art, et la gamme de défauts de fer balayée avec précision a permis de mettre en évidence un taux de fer semblant donner les propriétés optimales. En effet, quelle que soit la perméabilité du matériau élaboré, une densification et une perméabilité maximale, ainsi que des pertes totales minimales ont été observées pour un taux de fer situé entre -1,25% molaire et -0,25% molaire par rapport à la stœchiométrie, correspondant respectivement aux formulations $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{1-\varepsilon}\text{Co}_\varepsilon\text{Fe}_{1,975}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{1-\varepsilon}\text{Co}_\varepsilon\text{Fe}_{1,995}\text{O}_{4\pm\gamma}$.

Une composition en léger défaut de fer semble donc bien être idéale pour obtenir une bonne densification, les lacunes de fer augmentant la réactivité du ferrite lors du traitement thermique. Lorsque la stœchiométrie est dépassée, une partie de l'oxyde de fer ne réagit pas avec les oxydes précurseurs dans les proportions stœchiométriques.

Cet oxyde excédentaire représente donc des impuretés qui ralentissent la densification et détériorent la microstructure du matériau magnétique. De plus, la sur-stœchiométrie génère l'apparition d'ions ferreux (Fe^{2+}), dont la coexistence avec les ions ferriques (Fe^{3+}) augmente la conductivité électrique du ferrite, diminuant sa résistivité, générant des pertes par courants de Foucault supplémentaires, se traduisant par une augmentation des pertes totales en puissance. Cette tendance peut être observée sur les mesures de permittivité et pertes diélectriques de la série $\mu 60$, représentées en Annexe 4.

Lorsque le défaut de fer devient plus important que la zone « idéale », on constate que bien qu'il n'y ait pas d'impact visible sur la densification du matériau (même si les lacunes de fer deviennent importantes, la bonne réactivité du ferrite permet une densification à 900°C), les performances semblent se dégrader. En effet, quelle que soit la perméabilité du matériau étudié (μ_{60} ou μ_{500}), lorsque le taux de fer devient inférieur à -1,25% molaire par rapport à la stœchiométrie, la perméabilité chute et les pertes augmentent.

Ces variations pourraient s'expliquer par le fait que le défaut de fer génère, afin de maintenir l'électro-neutralité du matériau, des lacunes d'oxygène. Ainsi, après calcul, le défaut de fer de -0,75% molaire semblant optimal correspondrait à 0,563% molaire de lacunes d'oxygène. En considérant cette hypothèse, il semblerait exister un maximum d'environ 0,6% molaire possible de lacunes d'oxygène permettant de garantir la formation de la structure spinelle.

Ce défaut d'oxygène ne pouvant pas être dépassé, un défaut de fer plus important entraînerait donc une quantité de ferrite spinelle formé moindre, générant des impuretés, représentées par les oxydes précurseurs NiO, ZnO, CuO, n'ayant pas réagi avec la composition optimale. Ceci pourrait expliquer une densification toujours correcte, une microstructure fine, mais des performances et des propriétés magnétiques détériorées par la présence de ces oxydes.

Enfin, d'un point de vue microstructural, l'apparition de zones de sur-densification dans les échantillons de formulations optimales semble indiquer que le taux de bismuth est trop important, ou que la température de frittage est trop élevée, ce qui n'est pas le cas pour les ferrites à plus fort défaut de fer.

Avec une température de frittage adaptée, les propriétés magnétiques des ferrites dont le taux de fer est optimal (de -1,25% à -0,25% par rapport à la stœchiométrie), déjà meilleures que celles des ferrites à plus fort défaut de fer, pourraient encore être améliorées, accentuant d'autant plus le contraste de performances entre ces compositions, et confirmant l'existence d'un taux de fer idéal dans les ferrites Ni-Zn-Cu-Co, aux alentours de $\text{Fe}_{1,985}$.

CHAPITRE V – CARACTERISATION EN PUISSANCE DES FERRITES NI-ZN-CU-CO

1. LOIS DE VARIATION DES PERTES POUR UN FERRITE MN-ZN DE PERMEABILITE ELEVEE

Dans le Chapitre III, nous rappelions que les pertes en puissance des ferrites variaient en fonction de trois paramètres : la fréquence, l'induction et la température. Concernant les deux premiers, il est généralement admis que les pertes totales varient proportionnellement à la puissance α de la fréquence, avec $\alpha \geq 1$, et à la puissance β de l'induction, avec $\beta \geq 2$. Cependant peu d'études se sont intéressées à l'évolution des paramètres α et β lorsque l'induction et la fréquence variaient. C'est l'objectif de cette partie.

Dans la plupart des cas, une capacité dite « d'accord » est utilisée lors de la mesure de pertes totales, et c'est également le cas dans cette étude. Celle-ci permet d'obtenir des résultats plus justes. En effet, dans le cas de matériaux à faible perméabilité et faibles pertes en puissance, le déphasage courant/tension est proche de $\pi/2$. L'introduction d'une capacité bien définie en parallèle avec l'inductance constituée de l'échantillon à mesurer (aux bornes du wattmètre, point (6) sur la Figure 64) permet de travailler à la fréquence de résonance du circuit et ainsi de réaliser une mesure dans laquelle le déphasage entre le courant et la tension est plus facile à mesurer.

En la rapprochant au maximum de la fréquence de travail, il est possible de s'affranchir totalement du déphasage et de gagner en précision lors de la mesure de la puissance dissipée. Cette capacité est donnée par la relation :

$$C = \frac{1}{\omega^2 \cdot L} = \frac{1}{4 \cdot L \cdot \pi^2 \cdot f^2}$$

La méthode de mesure des pertes totales décrite dans le Chapitre III est théoriquement réalisable sur une bande de fréquence allant de 100 kHz à 2 MHz. Afin d'évaluer l'impact de la fréquence sur la variation des pertes pour une large gamme de fréquence, il faut pouvoir effectuer des mesures à des fréquences bien inférieures aux fréquences habituelles.

Or les matériaux à faible perméabilité sont difficilement mesurables à basse fréquence, de 100 kHz à 200 kHz. Leur faible perméabilité conduit en effet à une inductance plus faible, et donc à une capacité d'accord trop grande.

L'inductance peut être augmentée en augmentant le nombre de spires, selon la formule ci-dessous, mais le format de tores de petite taille utilisés ici limite le nombre de spires possibles.

$$L = N^2 \cdot \mu \cdot \mu_0 \cdot h \cdot \ln\left(\frac{\phi_e}{\phi_i}\right)$$

Avec L l'inductance en H

N le nombre de spires de l'échantillon torique

μ la perméabilité relative

μ_0 la perméabilité du vide, ou constante magnétique

h , ϕ_e et ϕ_i la hauteur, le diamètre extérieur et le diamètre intérieur du tore, en m

Pour ces raisons, cette première campagne de mesures a été faite sur un ferrite plus adapté aux mesures à moyenne fréquence, un ferrite Mn-Zn de perméabilité plus élevée, égale à 2150. Elle a pour objectif de définir les lois de variations en fréquence et en induction pour ce ferrite, dans la zone dite sans pertes (μ'' faible) et dans la zone dite de dispersion (μ'' élevé). Le spectre de perméabilité initiale complexe est représenté sur la Figure 95.

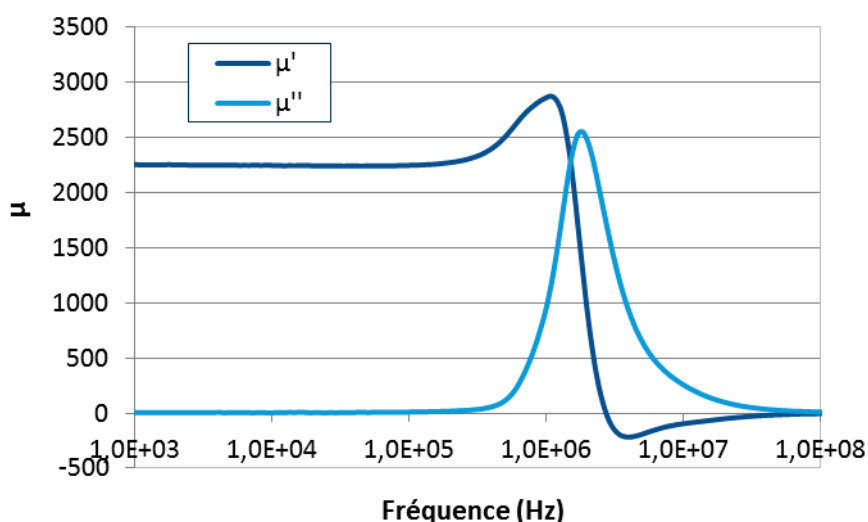


Figure 95 – Spectre de perméabilité initiale complexe du ferrite Mn-Zn utilisé

1.1. CONDITIONS DE MESURES DE PERTES TOTALES

Afin de caractériser les exposants α et β des variations des pertes totales en fonction de la fréquence et de l'induction, des mesures ont été réalisées sur une large gamme de fréquence, et pour chaque fréquence, plusieurs inductions ont été mesurées. Cette campagne de mesures a permis de rassembler suffisamment de données pour évaluer deux types de variations :

- L'évolution des pertes en fonction de la fréquence, pour différentes inductions, allant de 10 mT à 140 mT, permettant l'évaluation du facteur α .
- L'évolution des pertes en fonction de l'induction, pour différentes fréquences, allant de 200 kHz à 2 MHz, permettant l'évaluation du facteur β .

1.2. MESURES DES PERTES TOTALES

Les mesures de pertes ont été planifiées selon le Tableau 21 présenté en Annexe 1. Le paramètre fixé lors des différentes séries de mesures est la fréquence. Pour chaque fréquence choisie, l'échantillon est ensuite mesuré sur une plage d'induction la plus large possible. Ceci a permis d'obtenir suffisamment de points pour tracer les variations des pertes, aussi bien en fonction de la fréquence à induction fixe qu'en fonction de l'induction à fréquence fixe. L'analyse des résultats se décompose donc en deux parties, l'une étudiant les courbes $P_v=f(\text{fréquence})$ à différentes inductions, puis l'autre s'intéressant aux courbes $P_v=f(\text{induction})$ à différentes fréquences.

1.2.1. MESURE DE 200KHZ A 2 MHZ

Les mesures ont en effet été réalisées pour des fréquences de 200 kHz, 300 kHz, 500 kHz, 750 kHz, 1 MHz, 1,5 MHz et 2 MHz.

L'analyse des courbes sur échelle logarithmique en abscisse et en ordonnée permet de définir le facteur de l'exposant β des pertes en fonction de l'induction. L'ensemble de ces résultats sont présentés en Annexe 2.

La pente des courbes $\ln(P_v)=\ln(B)$ donne directement l'exposant de la variation des pertes selon l'induction. En effet, les pertes totales volumiques P_v étant proportionnelles à B^β , on en déduit que $\ln(P_v)$ varie selon $\beta \cdot \ln(B)$. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 96.

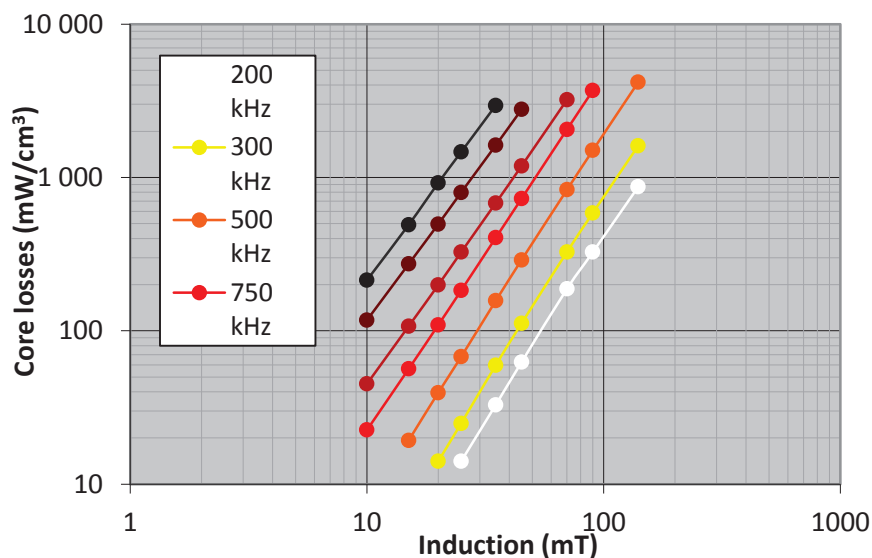


Figure 96 – Pertes volumiques du ferrite Mn-Zn de perméabilité 2150 en fonction de l'induction, pour des fréquences allant de 200 kHz à 2 MHz

La pente de ces courbes évolue légèrement avec la fréquence. L'exposant β de la variation des pertes totales du ferrite selon l'induction change donc avec la fréquence de travail. La Figure 97 donne l'évolution de cet exposant.

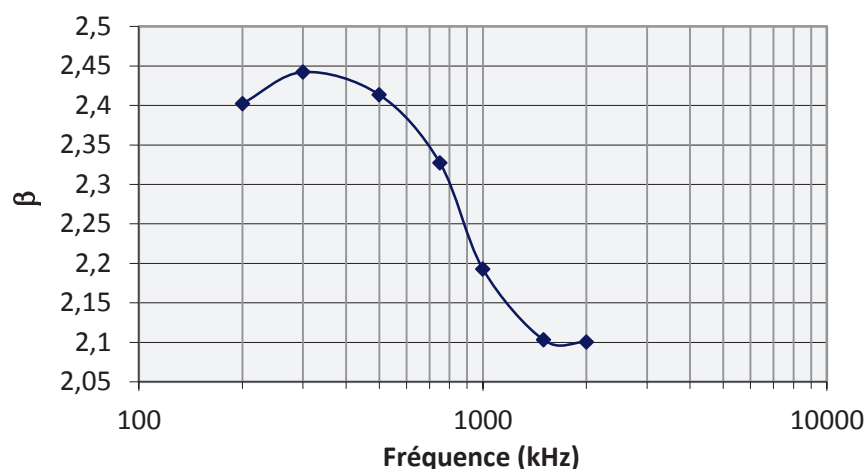


Figure 97 – Evolution de l'exposant β régissant la variation des pertes totales selon l'induction, en fonction de la fréquence de mesure

On remarque que la valeur maximale de β , aux alentours de 2,45, est atteinte pour les fréquences les plus faibles, de 200 kHz à 500 kHz. Lorsque la fréquence augmente, β diminue jusqu'à atteindre une valeur qui semble se stabiliser vers 2,1. Les pertes totales augmentent donc bien proportionnellement à B^β , avec $\beta \geq 2$ pour cette série de mesures.

On peut démontrer que les pertes sont proportionnelles à B^3/μ_a [Sne]. Puisque μ_a au premier ordre est une fonction linéaire de B , on comprend pourquoi l'exposant β est inférieur à 3 et tend vers 2 quand le terme proportionnel à B devient prépondérant.

La variation des pertes avec l'induction est donc plus importante à basse fréquence, loin de la zone de dispersion. Une confirmation est apportée en Annexe 1, où le produit $B.f$ est calculé pour chaque mesure effectuée. Ce produit permet de comparer deux valeurs de mesures de pertes dans les mêmes conditions d'excitation.

Par exemple, la mesure à 500 kHz à 45 mT et la mesure à 1,5 MHz à 15 mT donnent le même produit $B.f$, égal à 22,5 mT.MHz. Ces mesures sont donc comparables, et on constate que la valeur des pertes volumiques à basse fréquence (500 kHz) est légèrement supérieure à la valeur des pertes volumiques à 1,5 MHz, avec 290 mW/cm³ à 500 kHz contre 270 mW/cm³.

Cependant, cet écart devient bien plus grand à produit $B.f$ plus élevé, donc dans des conditions d'excitation plus importantes. En effet, pour un produit $B.f$ égal à 70 mT.MHz, les pertes volumiques sont égales à 4175 mW/cm³ à 500 kHz, et chutent à 2945 mW/cm³ à 2 MHz, représentant un écart de plus de 25%.

Grâce aux nombreuses fréquences et inductions de mesures réalisées, et analogiquement à la variation des pertes totales en fonction de l'induction, la variation des pertes totales en fonction de la fréquence peut également être étudiée.

1.2.2. A INDUCTION DONNEE : DE 10 MT A 140 MT

La pente des courbes $\ln(P_v) = \ln(f)$ donne cette fois-ci directement l'exposant de la variation des pertes selon la fréquence. Ces courbes ont pu être tracées à partir des mesures de pertes présentées en Annexe 1, et sont représentées en Annexe 2.

Afin de déterminer une pente significative, trois points sont nécessaires, donc seules les inductions mesurées pour au moins trois fréquences différentes sont considérées. Les variations des pertes volumiques en fonction de la fréquence ont été représentées pour les inductions : 10 mT, 15 mT, 20 mT, 25 mT, 35 mT, 45 mT, 70 mT, 90 mT et 140 mT.

La Figure 98 rassemble les différentes courbes obtenues. Une fois de plus, les courbes sont représentées en échelle logarithmique. Analogiquement aux mesures selon l'induction, les pertes totales volumiques P_v étant proportionnelles à f^α , on en déduit que $\ln(P_v)$ varie selon $\alpha \cdot \ln(f)$. La pente des droites représentées sur la Figure 98 donne donc l'exposant α .

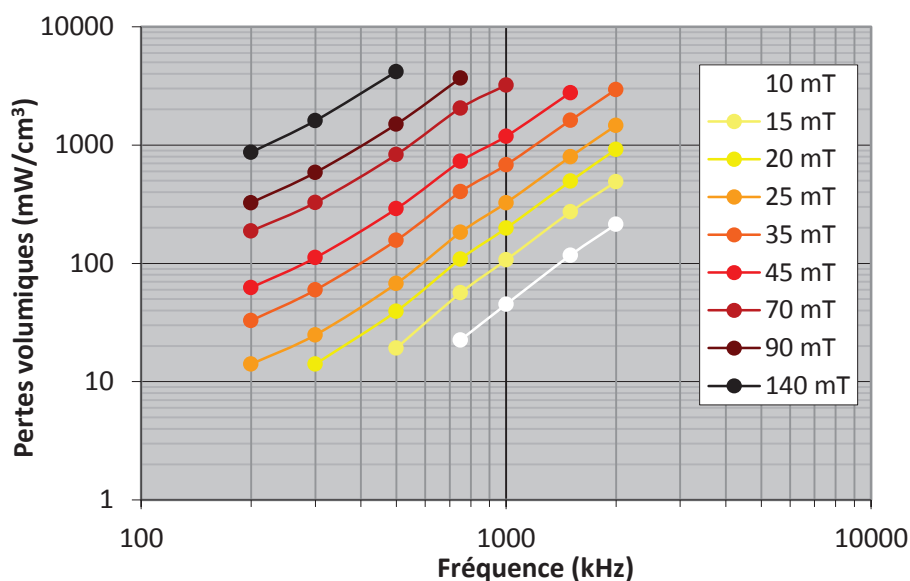


Figure 98 – Pertes volumiques du ferrite Mn-Zn de perméabilité 2130 en fonction de la fréquence, pour des inductions allant de 10mT à 140mT

Ici également, la pente de ces courbes évolue avec la fréquence, car le régime change à l'approche de la zone de dispersion. L'exposant α varie également avec l'induction appliquée. La Figure 99 représente l'évolution de cet exposant.

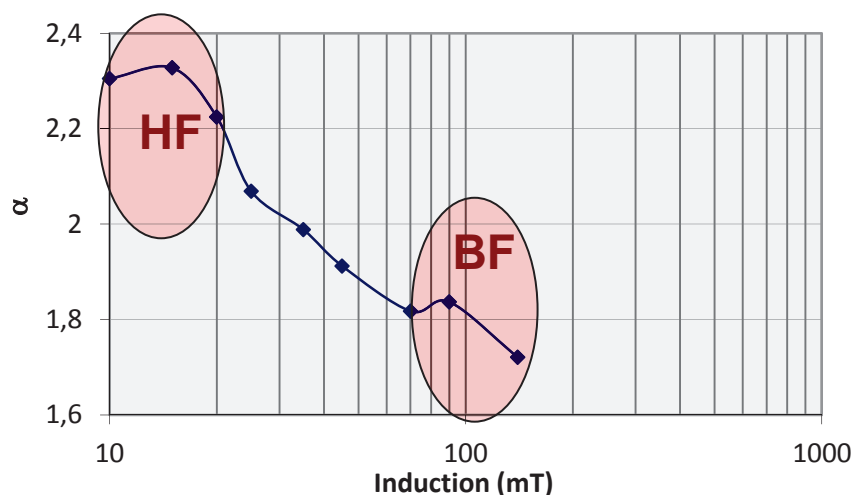


Figure 99 – Evolution de l'exposant α régissant la variation des pertes totales selon la fréquence, en fonction de l'induction appliquée

On remarque que la valeur maximale de α , aux alentours de 2,3, est atteinte pour les inductions les plus faibles, de 10 mT à 20 mT (mesures à haute fréquence, dans la zone de dispersion). Lorsque l'induction augmente, α diminue jusqu'à atteindre une valeur de 1,7 à 140 mT (régime plus standard, loin de la zone de dispersion).

Les pertes totales augmentent donc bien proportionnellement à f^α , avec $\alpha \geq 1$ pour cette série de mesures. Pour les inductions faibles, l'exposant devient même supérieur à 2. L'augmentation des pertes totales est donc d'autant plus marquée lorsque l'induction et la fréquence sont faibles.

Les pertes totales volumiques varient proportionnellement à B^β , avec $\beta \geq 2$. Or plus l'induction appliquée au composant ferrite est élevée, plus l'augmentation des pertes en fonction de la fréquence est faible (α devient inférieur à 2). A fort niveau, l'induction contribue donc plus à l'augmentation des pertes que la fréquence.

1.3. CONCLUSIONS

Cette étude a permis d'évaluer l'influence de la fréquence et de l'induction sur les pertes totales volumiques d'un ferrite Mn-Zn. Pour une excitation minimale, correspondant aux plus faibles valeurs d'induction et de fréquence, les pertes volumiques totales varient proportionnellement à $f^{2,3}$ et $B^{2,4}$. L'induction contribue donc, dans ces conditions, à l'augmentation des pertes légèrement plus que la fréquence. Pour les fortes inductions et basses fréquences, les pertes varient et $f^{1,7}$ et $B^{2,4}$. On remarque donc que plus l'induction est élevée, plus sa contribution à l'augmentation des pertes est importante par rapport à celle de la fréquence.

Pour une fréquence élevée et une induction faible, les pertes totales volumiques varient en $f^{2,3}$ et $B^{2,1}$. On constate que même à faible induction, l'impact de la fréquence sur l'augmentation des pertes totales reste peu éloigné de celui de l'induction, dont l'exposant reste supérieur à 2.

Une technique de mesure à plus large bande, permettant des mesures au-delà de 2 MHz, permettrait de caractériser plus complètement le ferrite dans sa zone de dispersion. Cela permettrait également de caractériser plus précisément les ferrites Ni-Zn-Cu-Co dont les zones de dispersion sont situées à plus haute fréquence.

2. INFLUENCE DU BOBINAGE SUR LES PERTES

Lorsque l'on cherche à mesurer les pertes d'un matériau magnétique ou lorsque l'on cherche à l'utiliser pour construire un composant inductif (inductance ou transformateur), il est indispensable de savoir évaluer la contribution du bobinage à la dissipation. Lors de toute mesure à haute fréquence, le bobinage utilisé requiert une attention toute particulière, car il peut être le siège de perturbations électriques et magnétiques pouvant entraîner des pertes supplémentaires.

Afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes physiques liés au bobinage et pour limiter son éventuel impact néfaste sur les performances en puissance du ferrite, diverses études ont été menées.

Sur différents formats de ferrites, le positionnement du bobinage, le diamètre de fil utilisé, ainsi que le matériau conducteur utilisé peut avoir des conséquences plus ou moins importantes lors d'une caractérisation en puissance ou en fréquence.

2.1. DIAMETRE DE FIL, POSITIONNEMENT DES SPIRES, ET MATERIAU CONDUCTEUR

La section effective du bobinage, représentée par le diamètre effectif de fil utilisé pour le bobinage, ou l'épaisseur des spires déposées sur des composants multicouches cofrittés, intervient dans l'expression de phénomènes physiques pouvant apparaître à haute fréquence, tels que l'effet de peau, qui traduit la tendance qu'a le courant à se concentrer sur la périphérie du fil à haute fréquence.

Le courant circule alors majoritairement dans une certaine profondeur limitée, à partir de l'extérieur du fil, appelée « épaisseur de peau », diminuant avec la fréquence, selon la formule :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \mu \cdot \sigma}}$$

Avec δ l'épaisseur de peau en m μ la perméabilité absolue en H/m
 ω la pulsation en rad/s σ la conductivité électrique en S/m

A ce phénomène s'ajoute l'effet de proximité, qui traduit, dans le cas de bobinages dont les spires sont suffisamment proches, la faculté qu'a le courant à se concentrer sur les parties des conducteurs en vis-à-vis. La structure du bobinage, le nombre de spires et leur rapprochement peut alors influencer sur les mesures réalisées sur des ferrites bobinés. Il est donc important de savoir dans quelle mesure le diamètre du fil utilisé pour le bobinage ainsi que la position des spires, peut influencer sur les propriétés mesurées.

Une composition de formulation $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$, correspondant à une perméabilité visée de 250, à laquelle on a ajouté 0,25% en masse d'oxyde de bismuth, a été réalisée dans l'objectif de réaliser des composants multicouches LTCC. Par le procédé d'élaboration et de mise en forme classiques, un tore a ainsi été réalisé, puis bobiné de différentes manières. Deux fils ont été utilisés, l'un de 40 μm de diamètre, l'autre de 380 μm de diamètre. Des mesures d'inductance et de coefficient de surtension ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre HP 4194A, en utilisant chaque type de fil, une fois en rapprochant au maximum les spires le long du tore, une seconde fois en espaçant au maximum chaque spire l'une de l'autre. Aucune différence notable n'apparaît sur les mesures d'inductance en fonction de la fréquence, cependant ce n'est pas le cas pour les spectres de coefficient de surtension de 100 Hz à 100 MHz, représentés sur la Figure 100.

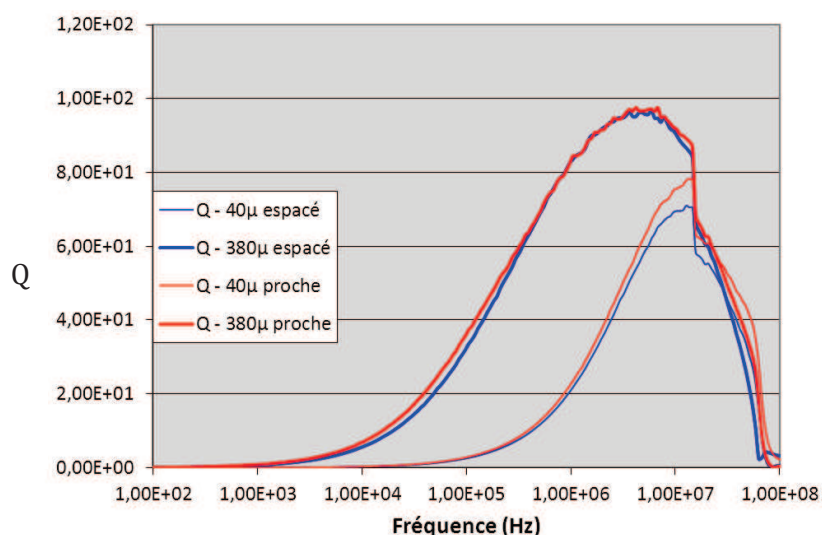


Figure 100 – Spectres de coefficient de surtension en fréquence selon la disposition et le diamètre de fil de cuivre utilisé pour le bobinage

Le « décroché » observé à 20 MHz est un problème lié à l'impédancemètre et illustre un changement d'oscillateur avec la gamme de fréquence. L'effet de proximité ne doit pas avoir d'influence notable dans ces conditions de mesures avec cette configuration de fréquence, de

nombre de spires, ou même de diamètre de fil. Dans les mesures réalisées, l'augmentation du diamètre du fil utilisé s'accompagne d'une augmentation significative du coefficient de surtension Q . En effet, le facteur de qualité est d'autant plus grand que la résistance série du circuit est faible.

Un fil de cuivre de diamètre faible implique une résistance du fil plus importante. Il semble donc important, afin de s'affranchir au maximum de la résistance du fil utilisé pour le bobinage, de sélectionner un fil de diamètre suffisamment grand.

Pour des raisons de compatibilité thermique et de bonnes performances des composants LTCC multicouches, comme décrit dans l'état de l'art de ce mémoire, le conducteur privilégié est l'argent. Les matériaux élaborés au laboratoire étant caractérisés sous formes de tores bobinés, généralement avec un simple fil de cuivre, une comparaison entre deux fils, l'un d'argent, l'autre de cuivre, de même diamètre, a été réalisée dans le cas d'une mesure de pertes totales en puissance.

Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 101, sont sensiblement identiques dans les conditions de mesures classiques, à 1,5 MHz, de 5 mT à 25 mT, avec une très légère diminution des pertes pour le fil d'argent par rapport au fil de cuivre, passant de 190 mW/cm³ à 1,5 MHz et 25 mT pour le cuivre, à 185 mW/cm³ pour l'argent.

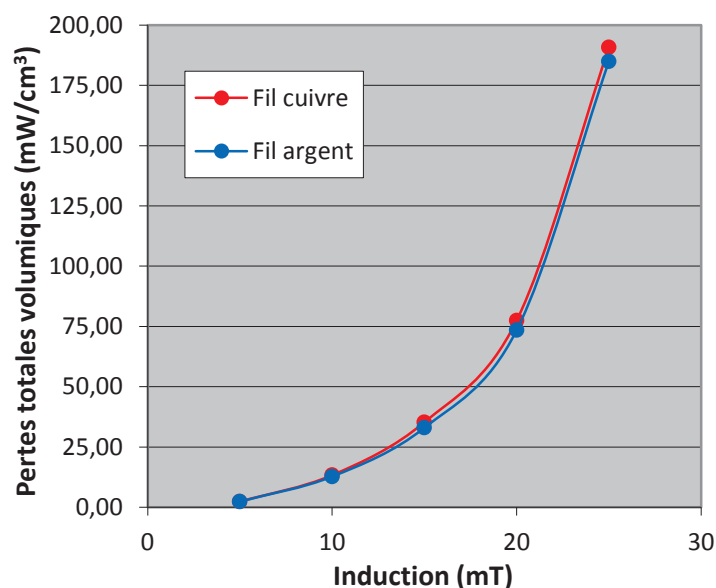


Figure 101 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz en fonction du matériau utilisé pour le bobinage

Ces résultats permettent de déduire que dès lors que sa conductivité est suffisamment grande, un fil de grand diamètre doit être utilisé afin de minimiser la résistance interne au bobinage. En ce qui concerne le matériau utilisé ou la position des spires, dans notre cas au nombre de 10 à 15, dans nos conditions de mesures, du cuivre peut être utilisé pour la caractérisation de ferrites voués à l'intégration multicouche même cofrittés avec de l'argent.

Cependant, ce bobinage, même optimisé, représente une source de pertes potentielle lors de mesures à haute fréquence et/ou en puissance. Le paragraphe suivant s'intéresse à la quantification de ces pertes.

2.2. INFLUENCE DU BOBINAGE SUR LES VALEURS DE PERTES TOTALES

Les pertes totales sont mesurées à l'aide du dispositif décrit précédemment, cf. le paragraphe 2.3.4 du Chapitre III. Cependant, si cette technique permet d'obtenir des valeurs de pertes répétables et fiables, sous réserve d'un nombre de spires et d'une capacité d'accord adaptés, la valeur mesurée prend en compte les pertes dues à la résistance du bobinage et à son éventuelle interaction avec l'induction du matériau magnétique. Ce paragraphe se focalise donc sur la quantification de ces pertes dues au bobinage, afin de séparer leur contribution des pertes du noyau magnétique.

2.2.1. ESTIMATION DE LA RESISTANCE DUE AU BOBINAGE SEUL

Afin de quantifier la contribution due uniquement au bobinage lors des différentes caractérisations de ferrites bobinés, les mesures à l'impédancemètre HP 4194A, ainsi que les mesures de pertes totales sur plusieurs échantillons toriques de même format ont été corrélées aux mêmes mesures dans les mêmes conditions, sur un tore de ferrite amagnétique, de formulation $\text{Ni}_{0,05}\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{2-8}\text{O}_{4-\gamma}$. Dans ce paragraphe, afin d'évaluer l'influence de la perméabilité du ferrite bobiné sur la contribution du bobinage aux pertes totales en puissance, les échantillons testés seront ceux élaborés dans le paragraphe 3 du Chapitre IV, dont les perméabilités initiales varient de 40 à 135.

2.2.2. PRINCIPE ET MESURES

Les noms, densités, et perméabilités initiales des échantillons testés sont rappelés dans le Tableau 15. Pour chaque composition, deux échantillons toriques ont été réalisés, de dimensions identiques. Ils ont chacun été bobinés de la même manière, avec 15 spires de fil de cuivre de 270 μm de diamètre. La longueur de fil de cuivre utilisé est également rigoureusement identique pour chaque échantillon.

Proportions Ni-Zn-Cu	T _{frittage}	Densité (g/cm ³)	Perméabilité statique	Référence
Ni_{0,675}Zn_{0,225}Cu_{0,1}	920°C	5,12	39	« $\mu 40$ »
Ni_{0,6}Zn_{0,2}Cu_{0,2}	900°C	5,10	60	« $\mu 60$ »
Ni_{0,55}Zn_{0,45}Cu_{0,1}	900°C	5,15	78	« $\mu 80$ »
Ni_{0,5}Zn_{0,4}Cu_{0,1}	900°C	5,20	106	« $\mu 100$ »
Ni_{0,45}Zn_{0,55}Cu_{0,1}	900°C	5,08	135	« $\mu 135$ »

Tableau 15 – Densité après frittage et perméabilité initiale de ferrites à faible perméabilité

Dans les mêmes conditions, un échantillon de ferrite non-magnétique de forme torique, de mêmes dimensions, a été également bobiné de 15 spires du même fil de cuivre.

La résistance AC des différents échantillons a été mesurée à l'impédancemètre HP 4194A. Pour le tore non-magnétique, la perméabilité du ferrite étant assimilable à celle de l'air ($\mu_r = 1$), la résistance mesurée à l'impédancemètre peut être considérée comme la résistance AC du bobinage seul, sans perturbation électromagnétique du matériau.

L'effet de proximité et l'effet de peau entraînent une augmentation de la résistance R_{AC} du bobinage avec la fréquence. Dans l'objectif d'évaluer la contribution du bobinage lors de mesures de pertes totales à 1,5 MHz et 2 MHz, il est nécessaire d'évaluer la résistance du bobinage sur le tore non-magnétique à ces fréquences de travail. L'épaisseur de peau, représentant l'épaisseur de cuivre dans laquelle circule la majeure partie du courant, diminue avec la fréquence :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \mu \cdot \sigma}}$$

Avec δ l'épaisseur de peau en m
 ω la pulsation en rad/s

μ la perméabilité magnétique en H/m
 σ la conductivité électrique en S/m

Le fil de cuivre utilisé étant de diamètre 270 μm , soit 135 μm de rayon, l'effet de peau n'a d'influence sur la résistance du fil qu'à partir de la fréquence correspondant à une épaisseur de peau inférieure à 135 μm . Pour le cuivre, l'épaisseur de peau ne devient inférieure à 135 μm qu'à partir d'environ 230 kHz. A partir de cette fréquence la densité de courant devient moindre au milieu du fil, et commence, à mesure que la fréquence augmente, à se concentrer sur la périphérie, comme schématisé sur la Figure 102.

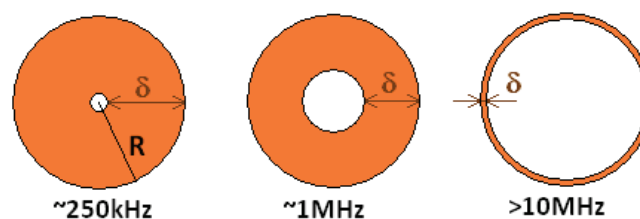


Figure 102 – Apparition de l'effet de peau : Concentration du courant dans la section d'un fil de cuivre de 270 μm de diamètre en fonction de la fréquence

L'influence de l'effet de peau est au départ relativement faible, car la surface du disque représenté par la zone dans laquelle le courant est quasi-inexistant est, pour les fortes épaisseurs de peau, tout d'abord assez faible. Cette surface augmente en fonction de son rayon au carré, donc la surface disponible pour le passage du courant, représentée en orange sur la Figure 102, diminue de manière inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur de peau.

De ce fait, la résistance augmente selon une fonction de Bessel à mesure que l'épaisseur de peau diminue. La mesure de R_{AC} du bobinage en fonction de la fréquence, réalisée sur un échantillon non-magnétique, est présentée sur la Figure 103.

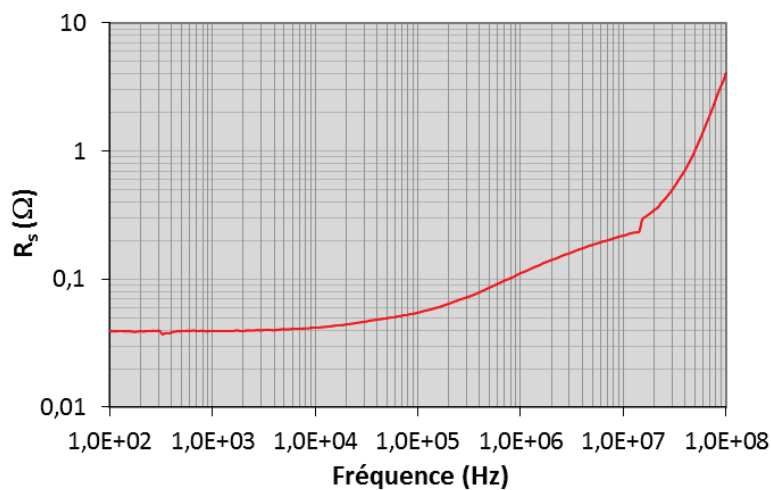


Figure 103 – Résistance du bobinage de cuivre utilisé pour les mesures de pertes en fonction de la fréquence d'utilisation

On constate qu'aux fréquences de mesure, 1,5 MHz et 2 MHz, la résistance du bobinage commence à augmenter, bien qu'elle reste encore assez faible, passant de 39 mΩ, valeur de R_{AC} à basse fréquence, à 130 mΩ à 1,5 MHz et 142 mΩ à 2 MHz.

Une fois les valeurs de R_{AC} à 1,5 MHz et 2 MHz calculées, les pertes des ferrites $\mu 40$ à $\mu 135$ bobinés sont mesurées classiquement, à 1,5 MHz et 2 MHz, pour des inductions de 5 mT à 25 mT. Les spectres de pertes totales, mesurées également dans la partie 3 du Chapitre IV, sont représentés sur la Figure 104.

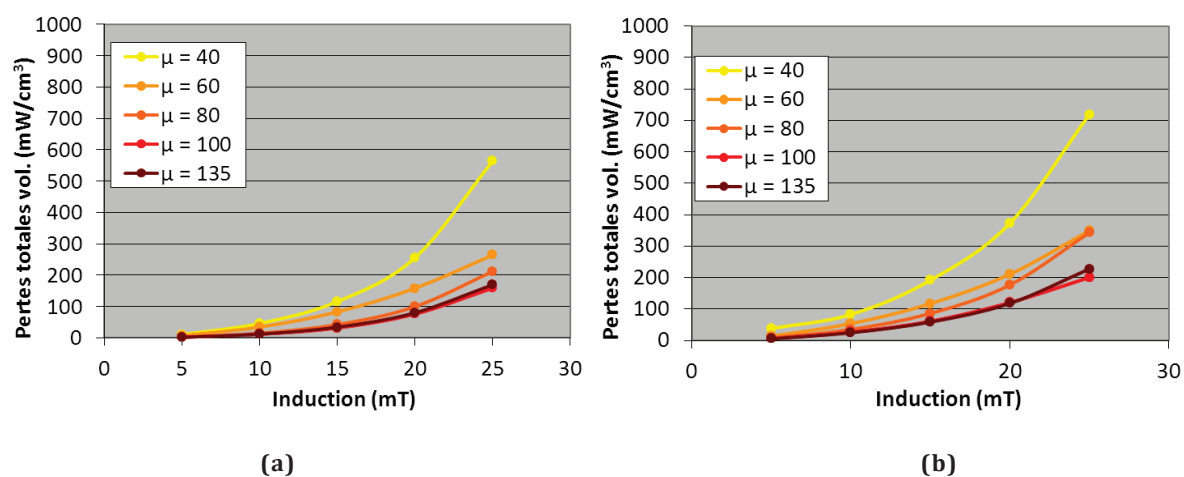


Figure 104 – Mesures des pertes totales volumiques de ferrites Ni-Zn-Cu-Co à faible perméabilité, à 1,5 MHz (a) et 2 MHz (a), de 5 mT à 25 mT

Les valeurs de R_{AC} du ferrite non-magnétique à 1,5 MHz et 2 MHz ainsi mesurées peuvent donc être traduites en puissance dissipée par le bobinage, via la formule :

$$P_{bob} = R_{AC} \cdot I^2$$

Avec P_{bob} la puissance dissipée par le bobinage, en W

R_{AC} la résistance AC du ferrite non-magnétique, assimilée au bobinage seul, en Ω

I l'intensité dans le bobinage, en A

Lors des mesures de pertes totales en puissance des différents ferrites caractérisés, l'intensité a été relevée, pour chaque induction et à 1,5 MHz et 2 MHz, sur le wattmètre auquel est relié l'échantillon bobiné. Ainsi, pour chaque mesure, la résistance du bobinage ayant été caractérisée à 1,5 MHz et 2 MHz, il est possible de déterminer les pertes dissipées liées uniquement au bobinage. A partir des mesures de pertes totales, les pertes provenant uniquement du matériau magnétique seul peuvent être quantifiées par un calcul simple :

$$P_{mat} = P_{tot} - P_{bob}$$

Avec P_{bob} la puissance dissipée par le bobinage, en W

P_{tot} les pertes totales mesurées au V-A-W-mètre, en W

P_{mat} la contribution du matériau seul aux pertes totales, en W

L'ensemble des résultats, regroupant les mesures d'intensité, les calculs de puissance dissipée par le bobinage ($R_{AC} \cdot I^2$), et les mesures de pertes totales, à 1,5 MHz et 2 MHz, pour des inductions de 5 mT à 25 mT, est présenté en Annexe 3, pour chaque série d'échantillons mesurés, de $\mu 40$ à $\mu 135$.

Ces résultats ont permis d'extraire, pour chaque mesure réalisée, une contribution, en pourcentage, du bobinage sur les pertes totales relevées. La contribution du bobinage sur les pertes totales varie en fonction de la fréquence, mais aussi de l'induction, et de la perméabilité du matériau magnétique bobiné, comme le montre le Tableau 16.

B (mT)	Fréquence	$\mu = 40$	$\mu = 60$	$\mu = 80$	$\mu = 100$	$\mu = 135$
5	1.5 MHz	40%	33%	48%	41%	31%
	2 MHz	19%	25%	30%	24%	16%
10	1.5 MHz	37%	29%	42%	35%	21%
	2 MHz	29%	24%	27%	22%	13%
15	1.5 MHz	33%	27%	34%	30%	17%
	2 MHz	26%	23%	23%	21%	12%
20	1.5 MHz	26%	25%	26%	22%	12%
	2 MHz	22%	22%	18%	18%	10%
25	1.5 MHz	18%	22%	19%	16%	9%
	2MHz	16%	20%	14%	15%	7%

Tableau 16 – Contribution du bobinage aux pertes totales à 1,5 MHz et 2 MHz, de 5 mT à 25 mT, d'échantillons de ferrites bobinés à faible perméabilité

On remarque que la contribution relative du bobinage par rapport aux pertes totales mesurées décroît lorsque la perméabilité du matériau augmente, surtout pour les formulations $\mu 80$, $\mu 100$ et $\mu 135$. Ceci s'explique par le fait que pour obtenir une même valeur d'induction B , le champ H (donc le courant I) qu'il est nécessaire d'appliquer est plus faible lorsque la perméabilité du matériau augmente. Les pertes dans le bobinage sont alors également diminuées.

Si les contributions maximales des bobinages sont observées pour les compositions $\mu 60$ et $\mu 80$, dont les pertes magnétiques sont faibles, mais dont la perméabilité plus faible rend le matériau plus sensible aux perturbations du bobinage, la contribution du bobinage sur les pertes totales semble diminuer pour les compositions aux perméabilités très faibles (notamment $\mu 40$). Ceci s'explique par le fait que ces matériaux, comme vu précédemment, ont des pertes bien plus importantes (de 270 mW/cm^3 à $1,5 \text{ MHz}$ et 25 mT pour $\mu 60$ à 570 mW/cm^3 pour $\mu 40$, soit plus du double), augmentant fortement la contribution du matériau aux pertes totales dans ces gammes de perméabilité.

D'un point de vue fréquentiel, même si les deux fréquences de mesure sont proches, une tendance peut également être observée. S'il est vrai qu'à 2 MHz , la résistance du bobinage est légèrement plus élevée, entraînant des pertes plus importantes qu'à $1,5 \text{ MHz}$, la puissance dissipée qu'elle engendre augmente moins que les pertes du matériau magnétique seul, diminuant ainsi sa contribution relative.

En effet, les pertes des ferrites varient proportionnellement à f^α , avec $\alpha > 1$, α pouvant même parfois être supérieur à 2 dans certains cas. Les pertes liées au bobinage, quant à elles, augmentent plus faiblement en fonction de la fréquence (approximativement comme $f^{1/2}$), car les résistances R_{AC} à $1,5 \text{ MHz}$ et 2 MHz sont proches dans le cas d'un fil de cuivre de ce diamètre.

Enfin, l'induction semble jouer un rôle dans l'impact du bobinage sur les pertes totales mesurées. Il apparaît en effet que les contributions les plus faibles sont obtenues pour les inductions les plus élevées. Ceci s'explique également par les lois de variation des pertes des ferrites, cette fois-ci en fonction de l'induction, les pertes des ferrites variant proportionnellement à B^β , avec $\beta > 2$.

C'est le cas de cette série, comme le montre la Figure 105 représentant les pertes totales à $1,5 \text{ MHz}$, en fonction de l'induction. Les courbes s'apparentent bien à des droites en affichage logarithmique, leur pente représente donc le facteur β , compris ici entre 2,088 pour l'échantillon $\mu 60$, et 2,546 pour l'échantillon $\mu 135$.

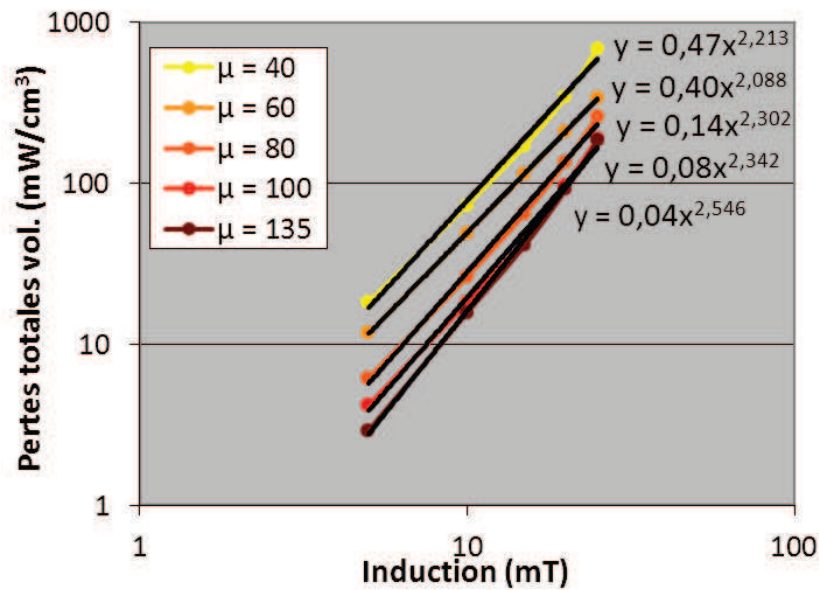


Figure 105 – Pertes totales volumiques des ferrites Ni-Zn-Cu $\mu 40$ à $\mu 135$ à 1,5 MHz, de 5 mT à 25mT

La puissance dissipée variant, elle, proportionnellement à I^2 , il est logique qu'en fonction de l'induction appliquée, les pertes liées au matériau augmentent plus rapidement que les pertes liées au bobinage, diminuant ainsi la contribution de ces dernières aux pertes totales.

L'augmentation de la pente pour les perméabilités plus élevées s'explique par l'existence d'un champ critique, relié au champ d'accrochage des parois magnétiques. En dessous de ce champ, le régime est en B^2 , et lorsque l'on se rapproche de ce champ, des non-linéarités apparaissent, augmentant l'exposant de B. Pour une induction donnée, plus la perméabilité du matériau est élevée, plus le champ magnétique est élevé, se rapprochant plus rapidement de ce champ critique.

2.2.3. CONCLUSIONS SUR L'IMPACT DU BOBINAGE

Lors de mesures à haute fréquence, l'apparition de phénomènes physiques tels que l'effet de peau, ou dans le cas de bobinages possédant de nombreuses spires, l'effet de proximité, peut entraîner des perturbations électromagnétiques non négligeables.

L'utilisation d'un bobinage adapté permet de s'affranchir de ces phénomènes, notamment en s'assurant que la résistance du bobinage n'augmente pas trop fortement à la fréquence de travail.

Ainsi, le nombre de spires, le matériau utilisé (de par sa conductivité électrique), le diamètre de fil utilisé ou l'épaisseur des couches de spires dans le cas de microcomposants intégrés, ou même la géométrie du bobinage, sont autant de paramètres qu'il est important de prendre en compte lors de la conception d'un composant bobiné.

Cette étude a permis, dans le cas de ferrites Ni-Zn-Cu à faible perméabilité et faibles pertes en puissance, d'extraire la contribution du bobinage lors des mesures de pertes totales à haute fréquence, pour des inductions de 5 mT à 25 mT.

Dans ces matériaux magnétiques, lorsque l'induction appliquée est faible, les pertes magnétiques sont très faibles et la contribution du bobinage aux pertes mesurées est alors importante (jusqu'à 50%). L'augmentation de l'induction augmente les pertes dans ces matériaux plus rapidement que la puissance dissipée dans le bobinage, diminuant ainsi la contribution de ce dernier.

Cependant, même à forte induction, cette contribution n'est pas négligeable, et même dans le cas d'un ferrite de la série $\mu 135$, dont la perméabilité plus élevée permet de moins subir les contributions du bobinage, les pertes du ferrite seul ne représentent en fait que 91% des pertes totales mesurées à 1,5 MHz, et 93% à 2 MHz.

3. INFLUENCE DE L'ENTREFER SUR LES PROPRIETES ET PERFORMANCES DES FERRITES NI-ZN-CU

Nous avons vu que la construction d'une inductance nécessitait souvent de disposer de noyaux magnétiques de faible perméabilité. Pour diminuer la perméabilité d'un noyau magnétique, il existe deux possibilités :

- Une première possibilité est la modification de la formulation chimique du ferrite. Comme décrit dans les chapitres précédents, dans le cas des ferrites Ni-Zn-Cu, l'augmentation du taux de nickel par rapport au taux de zinc a en effet pour effet de diminuer sa perméabilité initiale statique. Cette méthode, bien qu'évidente, n'est pourtant pas la plus largement utilisée. En effet, les ferrites spinelles Ni-Zn de l'état de l'art actuel possèdent des perméabilités moyennes, et les pertes totales des matériaux commerciaux de très faible perméabilité sont très élevées.
- L'autre possibilité, plus répandue, consiste en l'insertion d'un entrefer dans le circuit magnétique de perméabilité plus élevée, mais aux pertes bien plus faibles, pour en faire diminuer la perméabilité apparente. Cette méthode est facilitée par l'utilisation de noyaux de format de type « pot », comme représentés sur la Figure 106.

Un noyau magnétique séparé en deux parties s'emboîtant sur un circuit imprimé comportant le bobinage permet d'ajouter, si souhaité, un entrefer, en écartant les deux parties l'une de l'autre.

Dans ce paragraphe, l'influence de l'ajout d'un entrefer sur les pertes en puissance et la perméabilité apparente de pots de ferrites de type ER11 (pots de 11mm de longueur, à la jambe centrale ronde) a été étudiée.

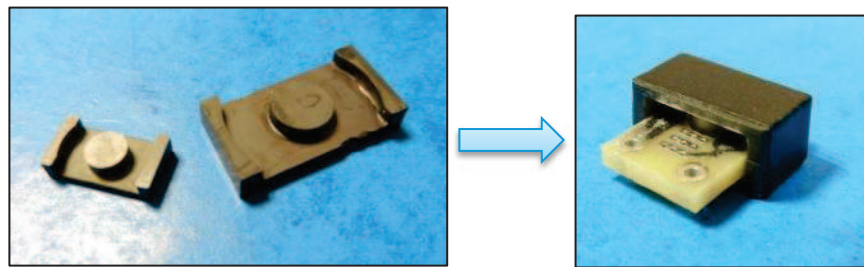


Figure 106 – Pots ER11 utilisés pour réaliser des fonctions inductives

3.1. IMPACT DE L'ENTREFER SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES

3.1.1. MATERIAU UTILISE, ENTREFERES REALISES ET GEOMETRIE

L'influence de l'entrefer sur la perméabilité apparente a été étudiée sur deux matériaux : un matériau commercial, le ferrite spinelle 3F4 de chez Ferroxcube, de perméabilité initiale statique d'environ 800, et un ferrite obtenu au laboratoire, de perméabilité initiale statique égale à 250 (nommé pour cette étude $\mu 250$).

Deux pots de type ER11 ont été positionnés face à face, et quatre spires de fil de cuivre ont été placées dans la fenêtre de bobinage. L'entrefer est réalisé par ajout de feuilles non magnétiques de très faible épaisseur entre les deux parties de chaque pot. Un schéma explicatif et un exemple d'échantillon mesuré sont présentés sur la Figure 107.

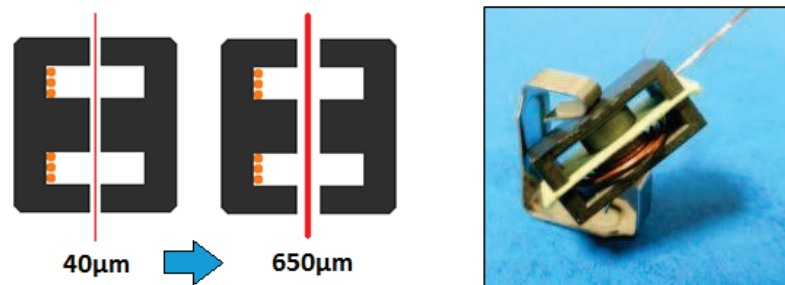


Figure 107 – Insertion d'un entrefer variable entre deux parties d'un pot ER11

Chaque échantillon a donc été mesuré, d'abord sans entrefer, puis avec huit cales amagnétiques différentes. La valeur de la séparation des deux parties du pot ER11 ne correspond cependant pas à l'entrefer réel. Le circuit magnétique généré par le bobinage passe en effet par deux fois par cette séparation, une fois par la jambe centrale, une fois par les jambes extérieures du pot.

La véritable valeur de l'entrefer correspond donc au double de la séparation des deux parties du pot. Des entrefers de 40 μm , 90 μm , 190 μm , 280 μm , 370 μm , 460 μm , 550 μm et de 650 μm sont ainsi obtenus.

3.1.2. MESURES DE LA PERMEABILITE APPARENTE

La méthode de mesure de perméabilité initiale complexe en laboratoire consiste en une mesure en cellule coaxiale, conçue pour mesurer des tores sans bobinage. Afin de quantifier la perméabilité apparente en fonction de l'entrefer de chaque échantillon en format ER11, une mesure d'inductance a été réalisée sur un impédancemètre HP 4194A.

La valeur d'inductance série obtenue permet d'obtenir une valeur de la perméabilité apparente, grâce aux formules ci-dessous :

$$L_s = N^2 \cdot (\mu_0 \cdot \mu_a) \cdot \left(\frac{S_{eff}}{l_{eff}}\right) \Rightarrow \mu_a = \frac{L_s}{N^2 \cdot \mu_0} \cdot \left(\frac{l_{eff}}{S_{eff}}\right)$$

Avec L_s l'inductance série mesurée en H

N le nombre de spires du composant mesuré

l_{eff} la longueur effective en m

S_{eff} la surface effective en m^2

μ_0 la perméabilité du vide

μ_a la perméabilité apparente du matériau

L'ensemble des spectres d'inductance en fréquence des échantillons 3F4 et μ 250 mesurés de 1 kHz à 100 MHz est représenté sur la Figure 108 et la Figure 109.

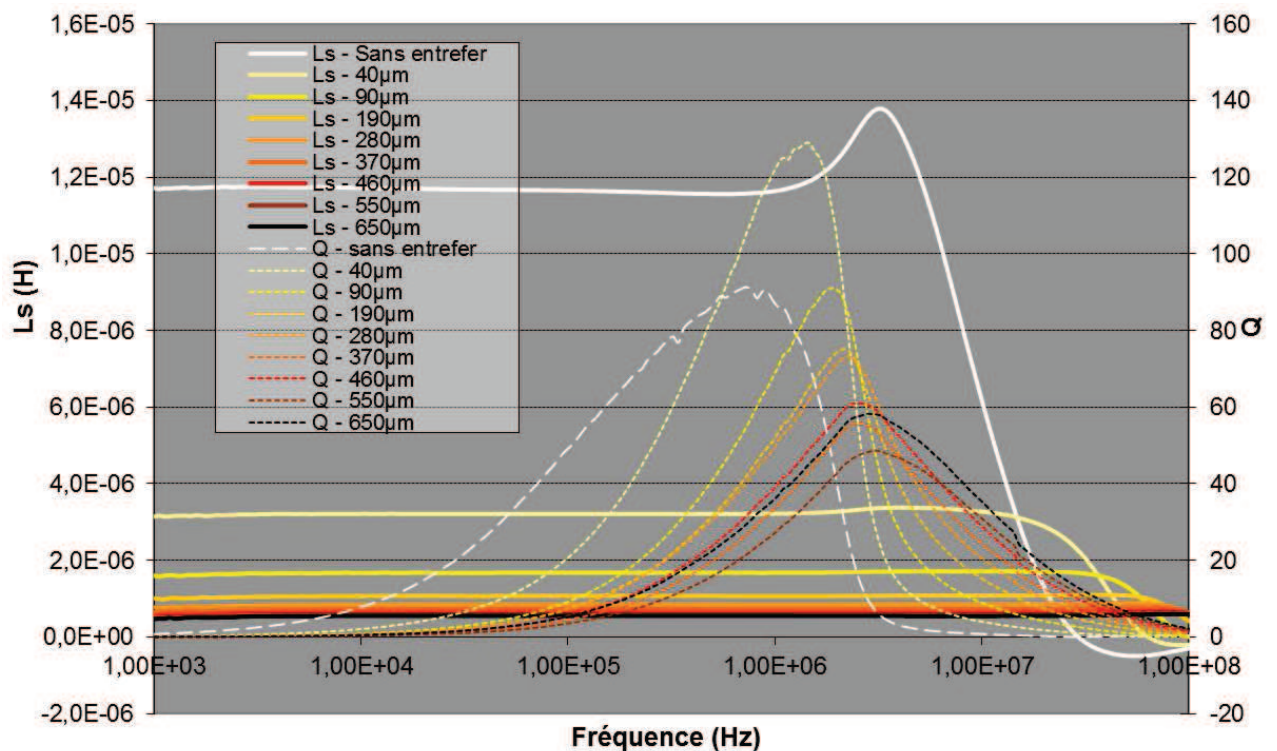


Figure 108 – Spectres d'inductance et de coefficient de surtension du matériau 3F4 en fonction de l'entrefer

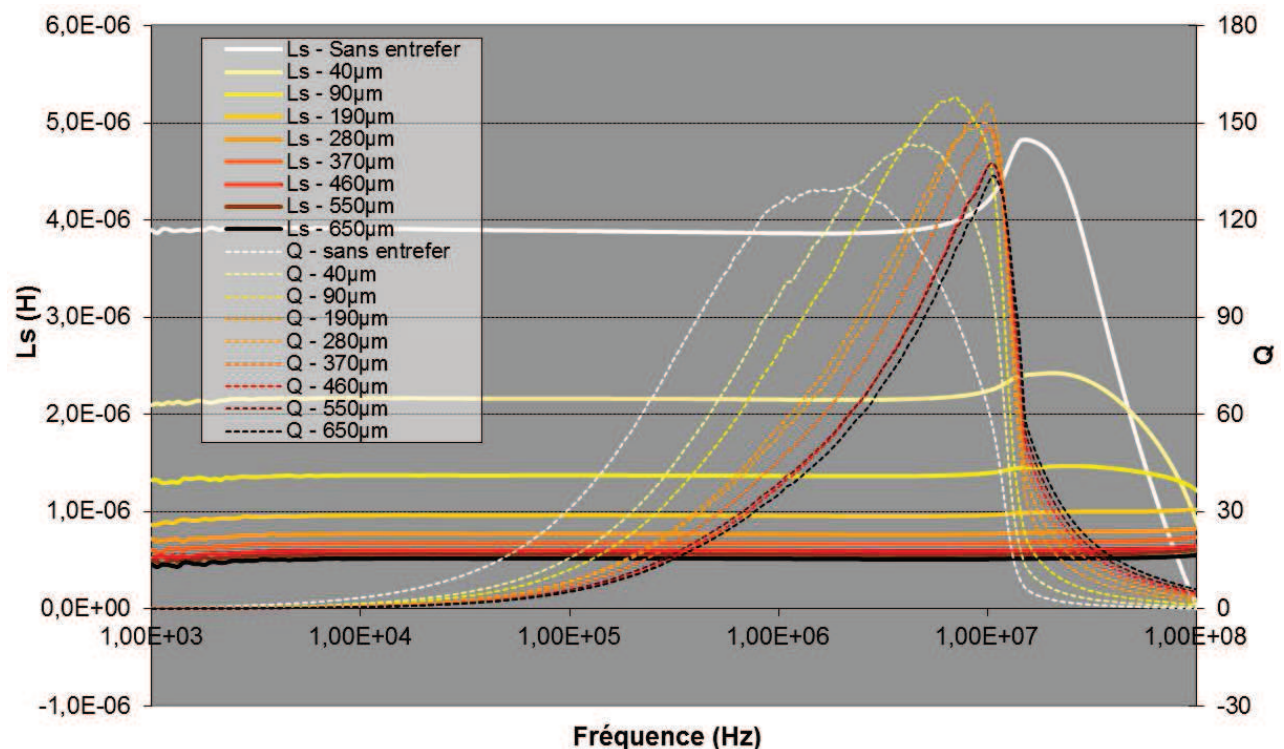


Figure 109 – Spectres d'inductance et de coefficient de surtension du matériau $\mu 250$ en fonction de l'entrefer

Une première observation des spectres obtenus montre une brutale diminution de l'inductance lorsqu'un faible entrefer est ajouté, traduisant une chute de la perméabilité apparente. Le coefficient de surtension montre une valeur de pic maximale pour les plus faibles valeurs d'entrefer, et l'augmentation de ce dernier semble décaler l'ensemble des spectres vers les hautes fréquences.

Grâce aux formules citées précédemment, il est possible, en connaissant les paramètres géométriques effectifs des pots et le nombre de spires, de passer de l'inductance série à la perméabilité apparente. La gamme de fréquence qui nous intéresse ici s'étend de 1 MHz à 3 MHz, aussi la perméabilité apparente résultant de l'ajout d'entrefer sur les échantillons 3F4 et $\mu 250$ a été calculée à 2 MHz, fréquence à laquelle les échantillons seront par la suite caractérisés en puissance. Les résultats sont présentés sur le Tableau 17.

Le calcul de la perméabilité apparente pour chaque entrefer permet de tracer l'évolution de la perméabilité en fonction de l'espacement des deux parties du pot ER11 mesuré. Cette évolution est décrite par la Figure 110. Afin de mieux discerner les courbes devenant très proches pour les entrefers élevés, la perméabilité a été représentée en échelle logarithmique.

Entrefer (μm)	$\mu=800$		$\mu=250$	
	L_s	μ_a	L_s	μ_a
0	1,24E-05	762	3,86E-06	237
40	3,27E-06	201	2,15E-06	132
90	1,69E-06	104	1,36E-06	84
190	1,07E-06	66	9,53E-07	59
280	8,42E-07	52	7,64E-07	47
370	7,23E-07	44	6,69E-07	41
460	6,32E-07	39	5,95E-07	37
550	5,89E-07	36	5,52E-07	34
650	5,49E-07	34	5,11E-07	31

Tableau 17 – Perméabilités apparentes calculées à partir des mesures d'inductance à 2 MHz

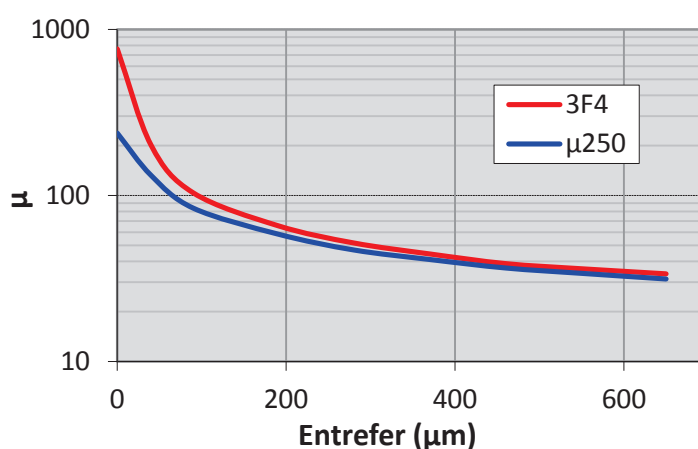


Figure 110 – Variation de la perméabilité apparente en fonction de l'entrefer appliqué

L'ajout d'entrefer au noyau magnétique entraîne donc bien une diminution notable de sa perméabilité apparente. Cette diminution est visible dès les très faibles entrefers, en particulier lorsque la perméabilité initiale est élevée.

Un très faible entrefer peut donc entraîner une chute drastique de la perméabilité apparente du matériau, d'où l'importance de rendre la surface de contact des deux parties du pot la plus plane possible dans le cas où l'on ne souhaiterait pas insérer d'entrefer, sous peine de modifier les propriétés magnétiques du noyau de manière visible.

Afin de déterminer l'influence de l'insertion d'entrefer sur les performances en puissance, des mesures de pertes totales ont été réalisées sur ces deux échantillons en fonction de l'entrefer ajouté, de 40 μm à 650 μm .

3.1.3. MESURES DE PERTES TOTALES SUR POT BOBINES

Les pertes totales des pots ER11 de 3F4 et $\mu 250$ ont été mesurées à 2 MHz, pour des inductions de 5 mT à 25 mT, et les résultats sont présentés sur la Figure 111.

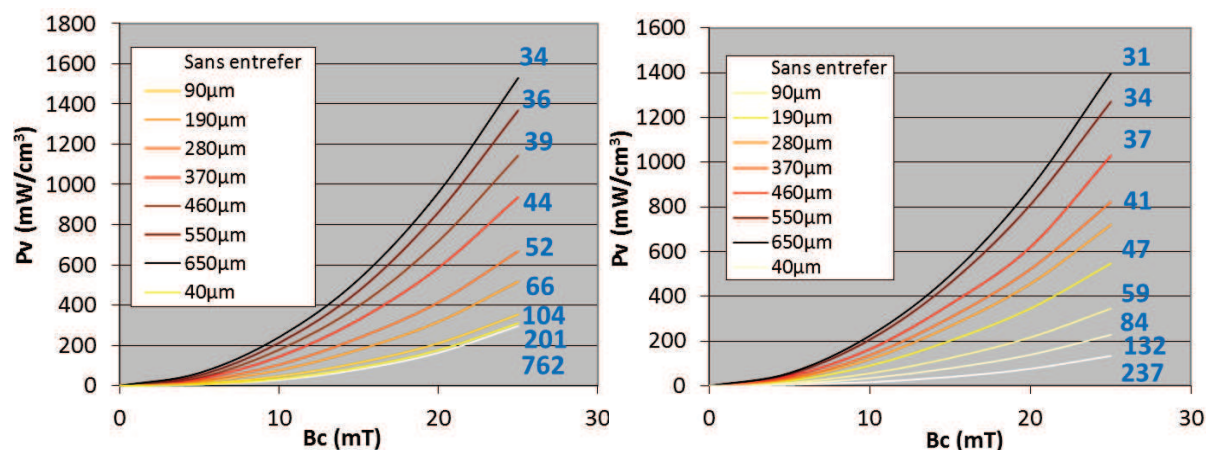


Figure 111 – Pertes totales volumiques en fonction de l'entrefer à 2 MHz, de 5 mT à 25 mT, pour les pots ER11 de 3F4 (à gauche) et de $\mu 250$ (à droite). La perméabilité apparente correspondante est indiquée en bleu.

Une augmentation régulière de l'espacement entre les deux parties du noyau magnétique semble augmenter linéairement les pertes totales. On constate également que bien que le matériau $\mu 250$ possède des pertes totales bien inférieures au 3F4 sans entrefer, lorsque l'entrefer devient élevé, les pertes augmentent fortement et la différence entre les matériaux se réduit.

La Figure 112 montre la variation des pertes totales en fonction de l'entrefer pour les deux matériaux étudiés. On constate en effet une variation qui semble quasi-linéaire en fonction de l'entrefer.

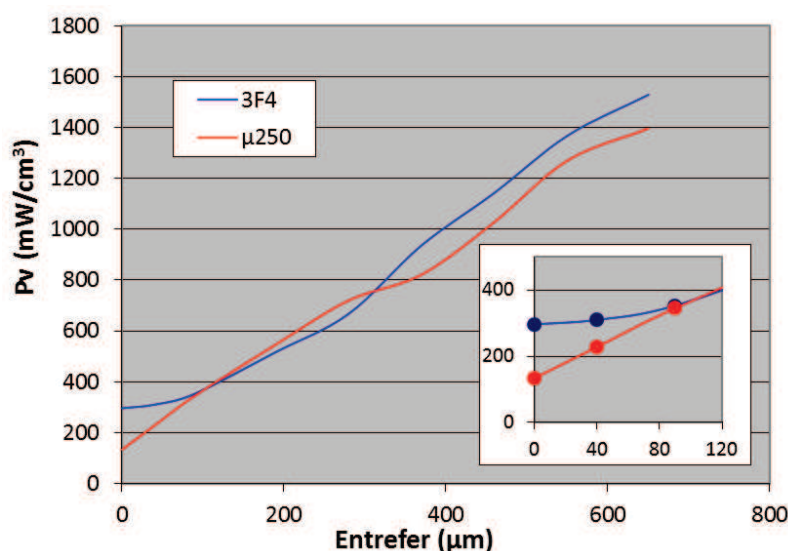


Figure 112 – Evolution des pertes totales volumiques à 25 mT et 2 MHz en fonction de l'entrefer

Pour les très faibles entrefers, l'augmentation des pertes totales est plus marquée pour le matériau $\mu 250$, dont les pertes initiales sont inférieures. Afin de bien comprendre l'impact de l'entrefer sur les pertes totales, il est nécessaire de s'intéresser aux pertes dans le bobinage.

En effet, l'ajout d'entrefer sur ce type de structure entraîne une divergence des lignes de champ, qui ne sont plus canalisées par le matériau magnétique. Le bobinage se situant généralement proche de l'entrefer, la circulation du courant dans ce dernier peut alors être perturbée par le flux magnétique de fuite généré par l'entrefer. De plus, plus la perméabilité est faible, plus il faut de courant pour obtenir la même induction, augmentant les pertes dans le cuivre.

Lorsque l'entrefer est plus élevé, la perméabilité apparente chute fortement et les différences entre les deux matériaux sont moins facilement décelables. L'influence de l'entrefer sur le bobinage est alors plus prononcée, et il est nécessaire de l'évaluer.

Dans le paragraphe suivant, deux méthodes pour l'obtention d'un noyau de perméabilité faible, fixée à 45, sont comparées en terme d'impact sur le bobinage, via la simulation à l'aide du logiciel Comsol et de Matlab :

- La conception d'un ferrite Ni-Zn-Cu, élaboré au laboratoire, de perméabilité 45.
- L'ajout d'un entrefer important sur un noyau ferrite commercial 3F4, de perméabilité d'environ 800, afin d'obtenir une perméabilité apparente égale à 45.

3.2. IMPACT DE L'ENTREFER SUR LE BOBINAGE

Afin de déterminer les interactions entre l'entrefer et le bobinage dans une inductance, toujours de format ER11, un bobinage dense de 30 spires a été réalisé. Pour une meilleure comparaison des résultats, il est important que pour chaque échantillon mesuré, et pour chaque changement d'entrefer, le bobinage reste rigoureusement le même.

Pour ce faire, le bobinage a été réalisé dans une carcasse en plastique adaptée au format ER11, qui se glisse sur la jambe centrale. Ainsi, le bobinage de 30 spires peut être déplacé indépendamment et reste toujours identique pour toutes les mesures, comme présenté sur la Figure 113.

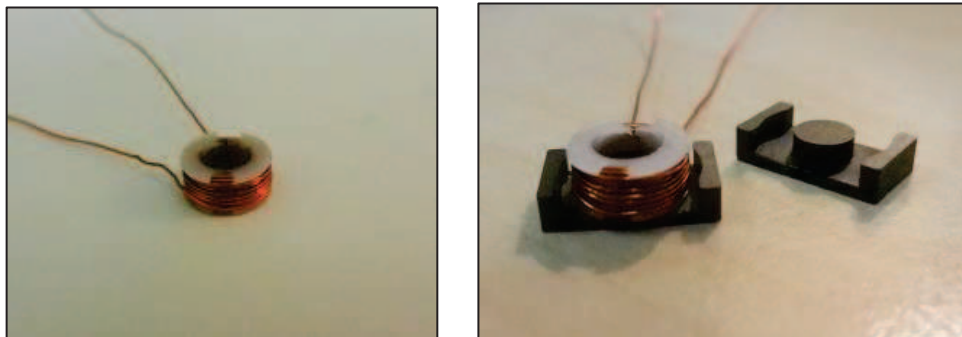


Figure 113 – Bobinage amovible de 30 spires pour pot ER11

3.2.1. REGLAGE DE L'ENTREFER ET MESURES D'INDUCTANCE

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'impact de la présence ou non d'entrefer sur le bobinage et les pertes d'un composant de faible perméabilité. Un matériau de perméabilité de 45 est ici étudié, et il convient de trouver l'entrefer nécessaire à appliquer sur le pot ER11 de 3F4 pour obtenir la même perméabilité apparente.

Pour ce faire, les « jambes » du pot ER11 de 3F4 sont polies afin de les raccourcir et créer l'entrefer désiré. L'augmentation de l'espace entre les deux parties du pot entraîne une diminution de l'induction du composant.

Le calcul de l'induction permettant d'obtenir la perméabilité apparente du matériau, les demi-pots ER11 de 3F4 sont progressivement polis, puis mesurés jusqu'à obtenir une inductance d'environ 43,5µH, correspondant à une perméabilité d'amplitude μ_a de 45, suivant la formule rappelée ci-dessous :

$$\mu_a = \frac{L_s}{N^2 \cdot \mu_0} \cdot \left(\frac{S_{eff}}{L_{eff}} \right)$$

La perméabilité de 800 du matériau 3F4 est alors abaissée à une perméabilité apparente de 45 pour un espacement des deux parties du pot ER11 de 155µm, soit un entrefer de 310µm (le flux magnétique traversant le gap d'air par deux fois, une fois par la jambe centrale, une autre par une jambe extérieure), grâce à un polissage fin et des mesures d'inductances, représentées sur la Figure 114. Les pots ER11 mesurés sont présentés sur la Figure 115.

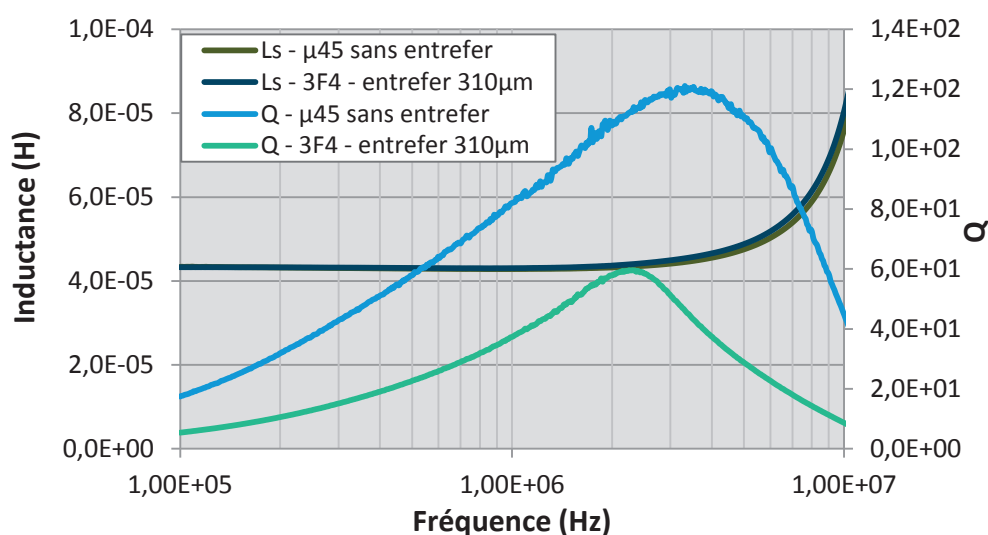


Figure 114 – Inductance en fonction de la fréquence des pots ER11 de µ45 sans entrefer et de 3F4

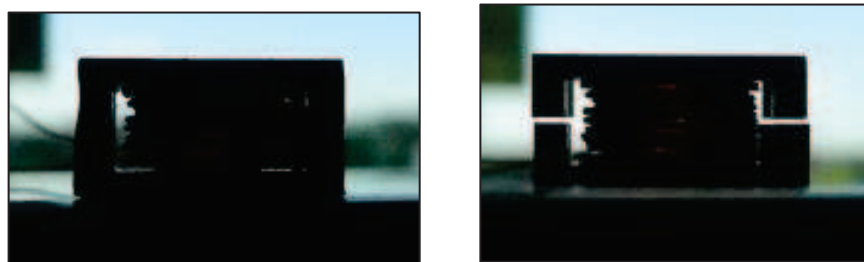


Figure 115 – Pots ER11 bobinés de $\mu 45$ sans entrefer (à gauche) et de 3F4 avec entrefer de $310\ \mu\text{m}$ (à droite)

3.2.2. SIMULATION PSEUDO-3D

Plusieurs méthodes de simulation peuvent être utilisées pour évaluer l'influence de l'entrefer sur les lignes de champ et le bobinage du matériau. Parmi ces méthodes, la plus précise, et à la fois la plus complexe, consiste à construire le pot ER11 en trois dimensions. Cette méthode a tout d'abord été envisagée, et le noyau ER11, le bobinage et la carcasse en plastique ont été modélisés en 3D grâce au logiciel Solidworks, comme présenté sur la Figure 116.

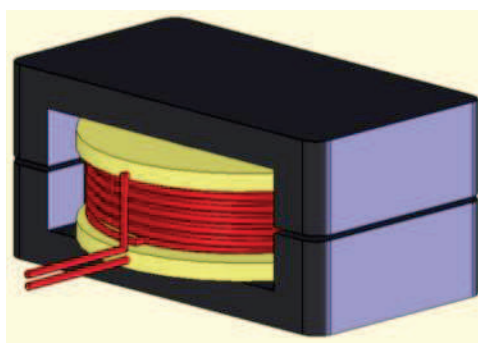


Figure 116 – Modélisation d'un pot ER11 avec l'aide de Solidworks

Cependant, les temps de calculs pour ce type de simulation peuvent devenir très longs, de par le grand nombre de spires et la finesse du fil utilisé. En effet, dans notre cas, un fil de $300\ \mu\text{m}$ est utilisé, ce qui permet d'insérer 9 spires dans la largeur de la carcasse. Une autre méthode de simulation a donc été envisagée : une méthode qualifiée de « pseudo-3D ».

Préparation

La simulation 3D requiert un maillage en trois dimensions de la pièce étudiée, et est idéale pour l'étude de pièces aux géométries complexes. Inversement, pour étudier une pièce à la géométrie simple, comme un tore composé d'un seul matériau, une simulation 2D sur une coupe suffit : les résultats obtenus peuvent être considérés pour l'ensemble des coupes possibles du matériau en son axe de symétrie.

Dans le cas du pot ER11, la géométrie est simple mais la simulation 2D ne suffit pas, car le flux magnétique diffère selon l'axe de symétrie du bobinage, car il traverse tantôt les « jambes »

extérieures, tantôt l'air. Comme montré sur la Figure 117, représentant une vue de haut d'un demi-pot ER11, deux coupes sont donc étudiées, représentant chacune les différentes géométries possibles.

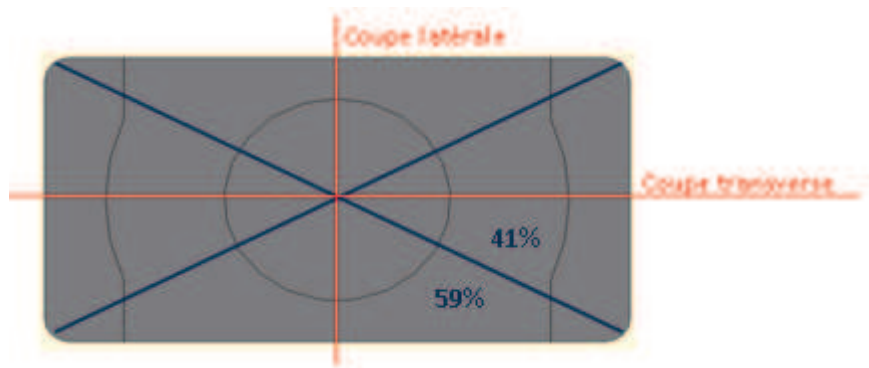


Figure 117 – Coupes du pot ER11 considérées pour la simulation pseudo-3D

La simulation pseudo-3D consiste donc ici en une simulation 2D de chaque partie, délimitée en bleu sur la

Figure 117. Chaque partie étant symétrique selon l'axe verticale, une coupe de la moitié de la pièce suffit pour observer le flux magnétique et les pertes dans le bobinage de manière représentative. Ces coupes, représentées sur la Figure 118 et la Figure 119, sont alors dessinées grâce aux valeurs précises des dimensions des pots.

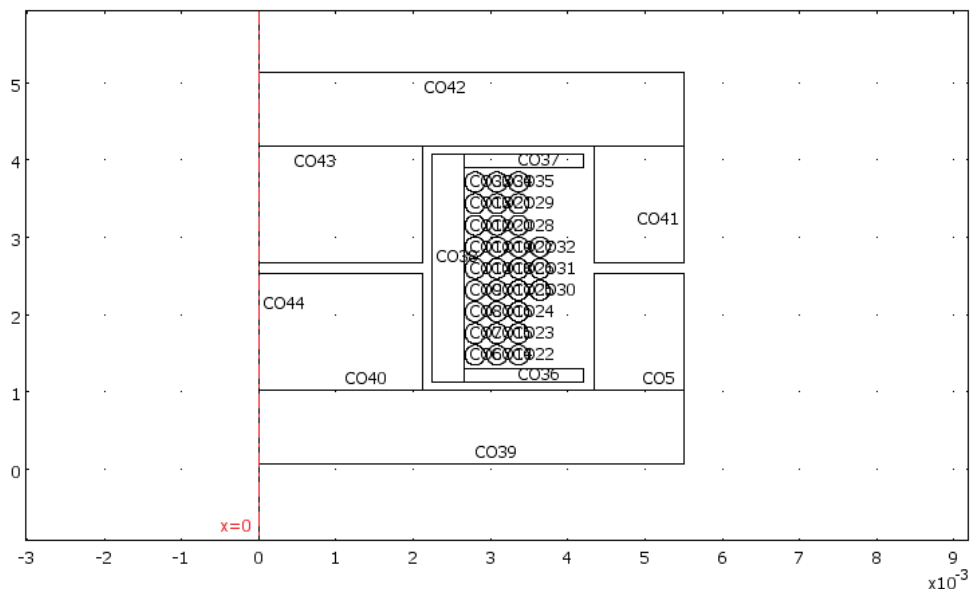


Figure 118 – Modèle de simulation 2D de la coupe transversale d'un pot ER11 avec entrefer

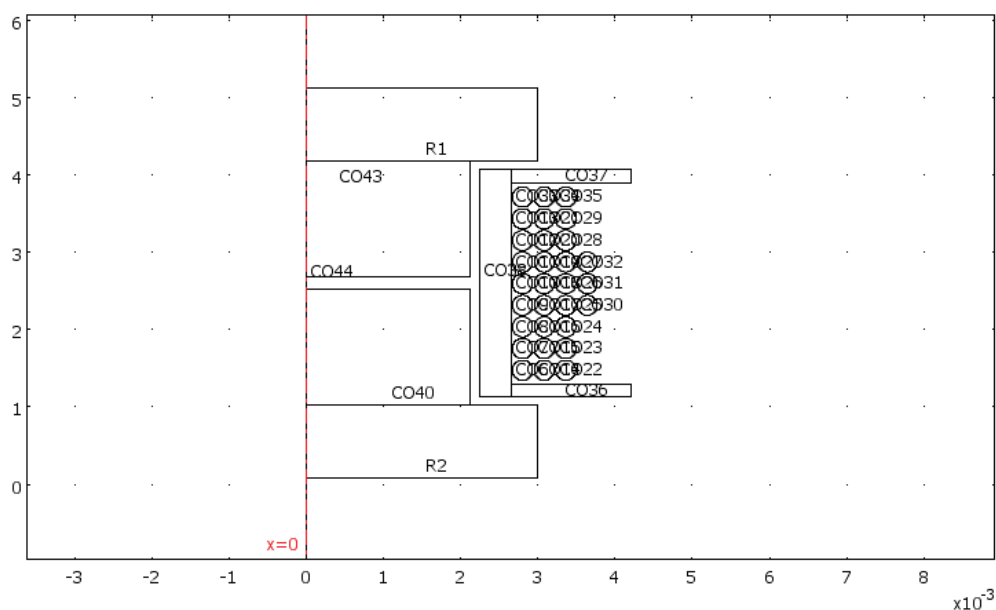


Figure 119 – Modèle de simulation 2D de la coupe latérale d'un pot ER11 avec entrefer

Une valeur globale des résultats est ensuite obtenue en additionnant 59% de la valeur en coupe latérale à 41% de la valeur en coupe transverse. Les pourcentages utilisés représentent le pourcentage « angulaire » correspondant respectivement aux deux configurations magnétiques extrêmes rencontrées dans le composant.

Résultats

La simulation 2D des deux coupes permet d'obtenir des valeurs de résistance du bobinage, paramètre représentatif de la puissance dissipée par ce dernier. Le logiciel Comsol, utilisé pour les travaux de simulation, permet l'affichage des lignes de champ magnétique générées par le courant traversant le bobinage.

La valeur du courant est identique pour chacune des 30 spires, et dans la même direction, orthogonalement au plan de coupe. La tension et le courant, mais également la perméabilité du matériau magnétique ($\mu=45$ et $\mu=800$), de l'air et de la carcasse ($\mu=1$), la conductivité des spires de bobinage, et l'espacement des deux parties du pot sont autant de paramètres qu'il est possible de modifier pour se placer dans les conditions de mesures correspondant aux mesures d'inductance avec et sans entrefer.

Les paragraphes suivants regroupent les résultats pour le matériau à la perméabilité de 45 sans entrefer et le 3F4 ($\mu=800$) avec un entrefer de $310\mu\text{m}$. Toutes les simulations sont réalisées à 10kHz, et afin d'observer les pertes dans le bobinage, le matériau magnétique constituant le pot est considéré sans perte.

3.2.2.1. MATERIAU $\mu 45$ SANS ENTREFER

Coupe transverse

La simulation 2D grâce au logiciel Comsol permet d'obtenir un affichage des lignes de champ magnétique ainsi que de la puissance dissipée dans le bobinage, grâce à une échelle de couleurs, comme représentés sur la Figure 120 :

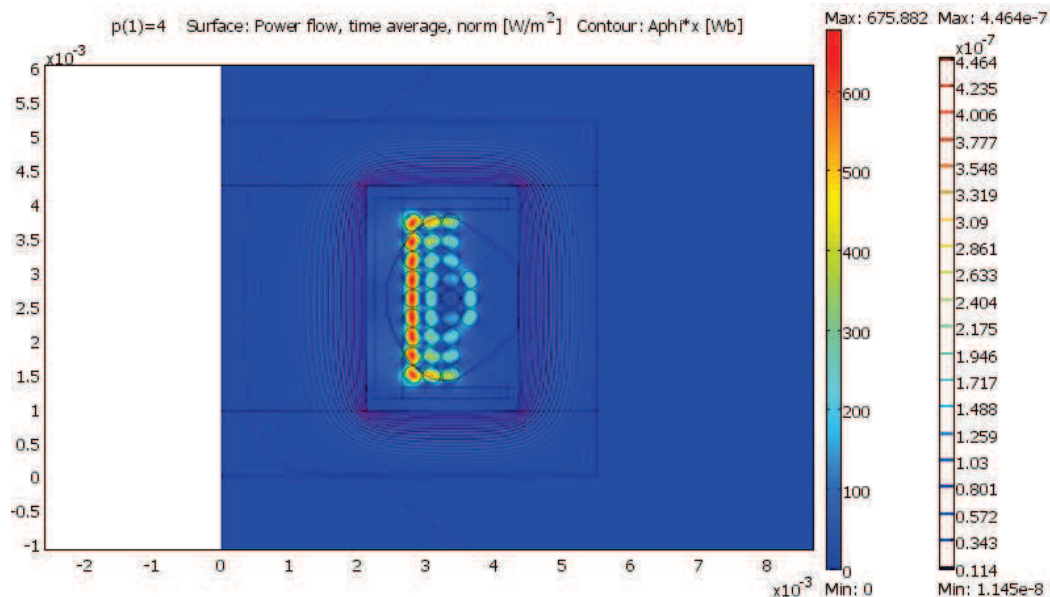


Figure 120 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite $\mu 45$ sans entrefer, selon la coupe transverse

Coupe latérale

La Figure 121 représente la coupe latérale du même matériau dans les mêmes conditions.

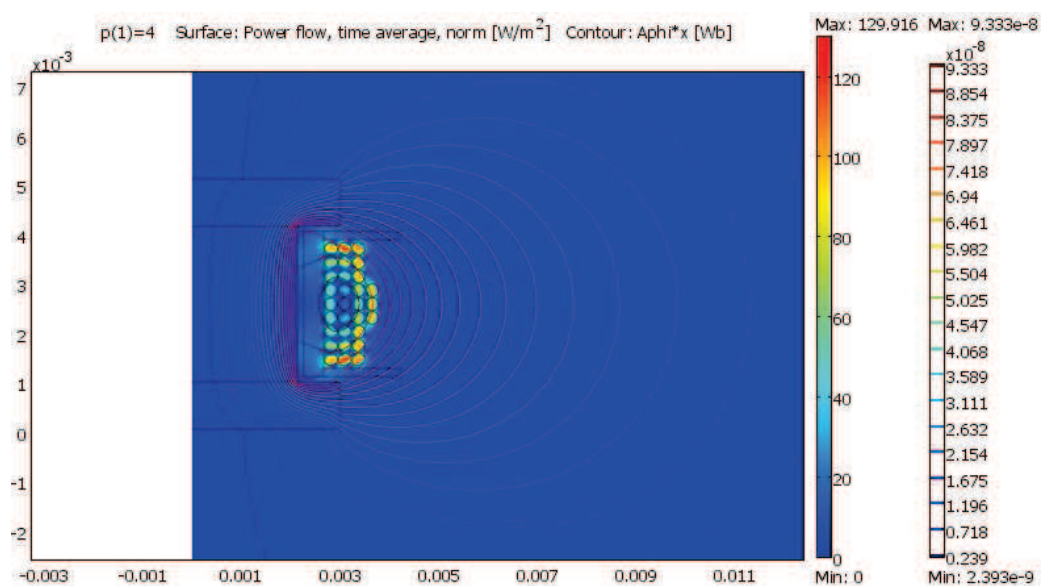


Figure 121 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite $\mu 45$ sans entrefer, selon la coupe latérale

Ces travaux de simulation permettent de visualiser la répartition de la densité de puissance dissipée au sein des spires du bobinage. La différence entre les parties latérales et transverses est notable, en terme de lignes de champ bien-sûr, ces dernières étant dispersées lorsqu'elles atteignent l'air, mais aussi en terme de pertes dans le bobinage.

Le bobinage est plus proche de la jambe centrale du pot ER11, là où les lignes de champ magnétique présentent la plus forte densité. Le maximum de pertes dans le bobinage est donc observé proche de la jambe centrale (à gauche sur les schémas) dans la vue transverse.

Dans la vue latérale, la densité de puissance maximale observée est bien moindre (130 W/m^2 contre 635 W/m^2), et répartie différemment. Ici les lignes de champ ne sont soudainement plus dirigée lorsqu'elles arrivent dans l'air, entraînant des perturbations sur le bobinage à cet endroit, principalement.

L'affichage de Comsol donne donc plusieurs renseignements, mais il est également possible, avec l'appui du logiciel Matlab, de calculer et d'extraire des courbes de l'inductance et de la résistance pour chacune des vues, en fonction de la fréquence, de 10 kHz à 100 MHz.

La simulation pseudo-3D consistant en la compilation des résultats obtenues selon les deux coupes, en additionnant 41% de la valeur de résistance et d'inductance de la vue transverse avec 59% de ces valeurs pour la vue latérale, les courbes, représentées sur la Figure 122 et la Figure 123 peuvent être calculées pour le composant entier.

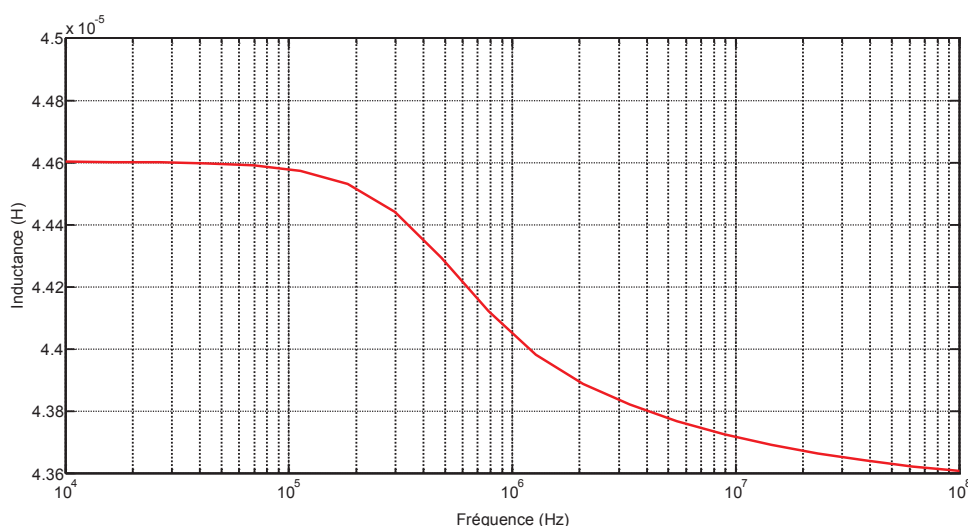


Figure 122 – Inductance du pot ER11 de ferrite $\mu 45$ en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D

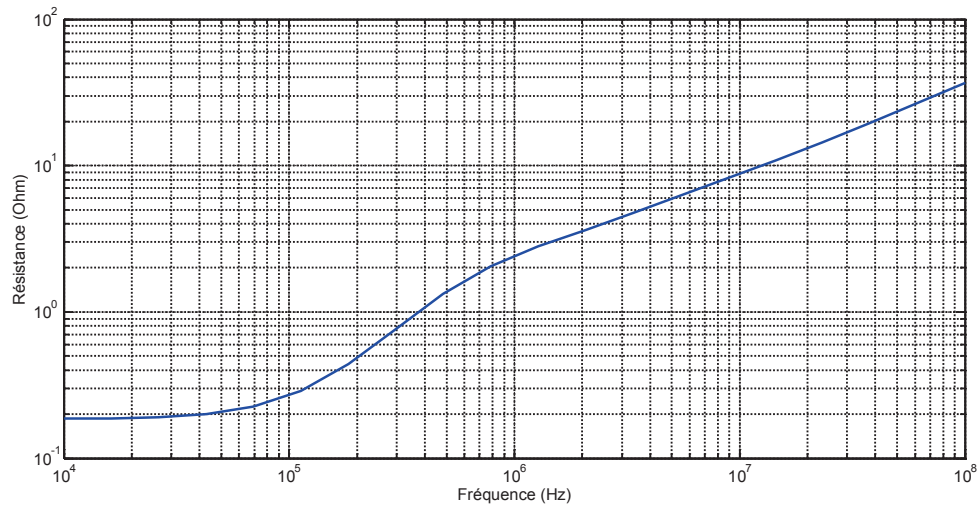


Figure 123 – Résistance série du pot ER11 de ferrite $\mu 45$ en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D

3.2.2.2. MATERIAU 3F4 AVEC ENTREFER

Coupe transverse

Après modification de la géométrie et de la perméabilité du matériau sous Comsol, la simulation 2D des différentes coupes peut être lancée, dans les mêmes conditions que pour le matériau $\mu 45$ sans entrefer. L'affichage de la coupe transverse est présenté sur la Figure 124 :

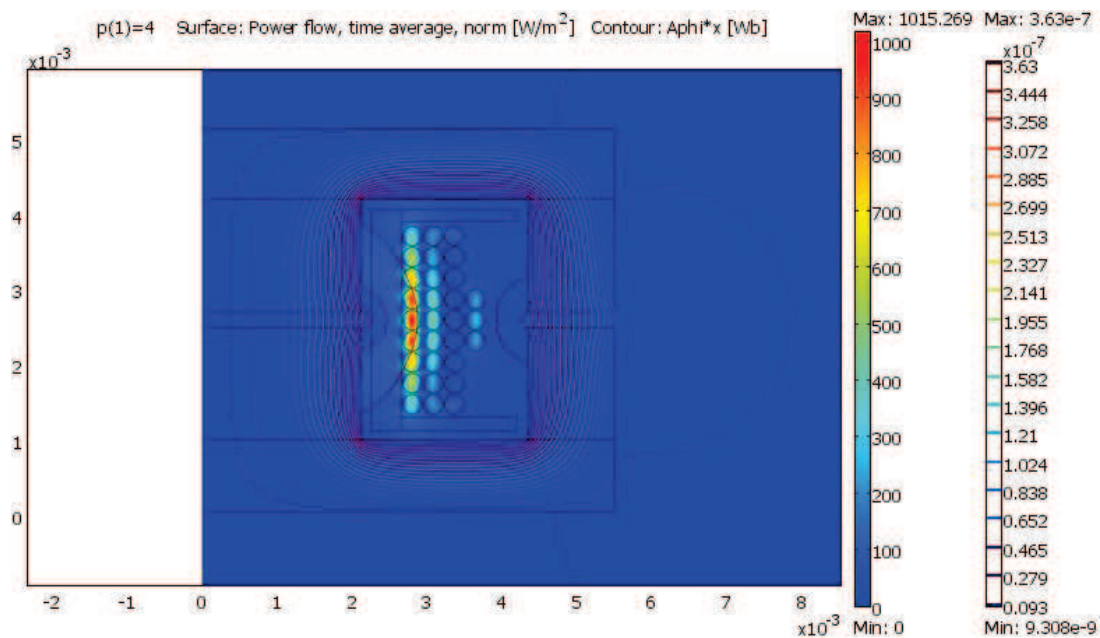


Figure 124 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite 3F4 avec entrefer de $310\mu\text{m}$, selon la coupe transverse

La Figure 125 représente la coupe latérale du même matériau dans les mêmes conditions.

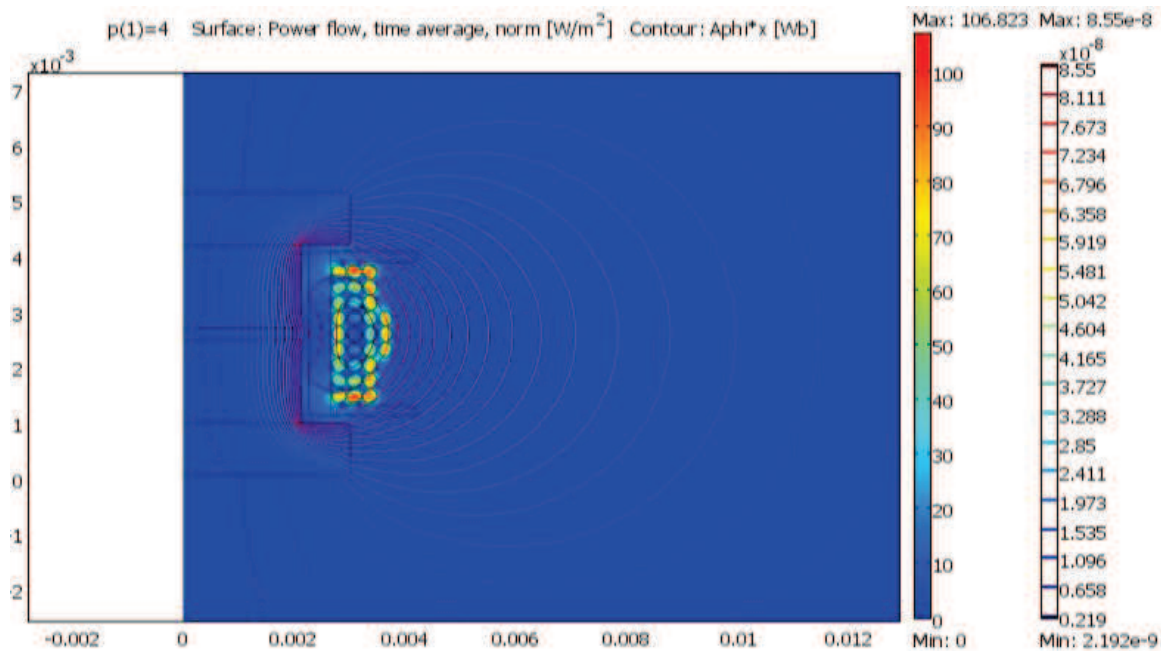


Figure 125 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite 3F4 avec entrefer de 310µm, selon la coupe latérale

Pour la coupe latérale, la répartition des pertes dans le bobinage est similaire aux observations précédentes du matériau $\mu 45$, avec un maximum de densité de puissance dissipée très proche, excepté dans la zone la plus proche de l'entrefer, où les pertes sont plus élevées, de par l'épanouissement des lignes de champ au voisinage de l'entrefer.

La différence majeure s'observe sur la coupe transverse. Les pertes dans le bobinage sont ici plus concentrées au niveau de l'entrefer de la jambe centrale. Le nombre de spires où la dissipation est élevée est donc moindre que dans le matériau $\mu 45$ sans entrefer, mais la valeur maximale observée est bien supérieure, égale à 1015 W/m^2 contre 675 W/m^2 .

Ici encore, grâce à la simulation pseudo-3D, l'addition de 41% de la résistance et de l'inductance de la vue transverse avec 59% de la résistance et de l'inductance de la vue latérale permet d'évaluer ces dernières pour l'ensemble du composant testé. Ces courbes sont présentées sur la Figure 126 et la Figure 127 :

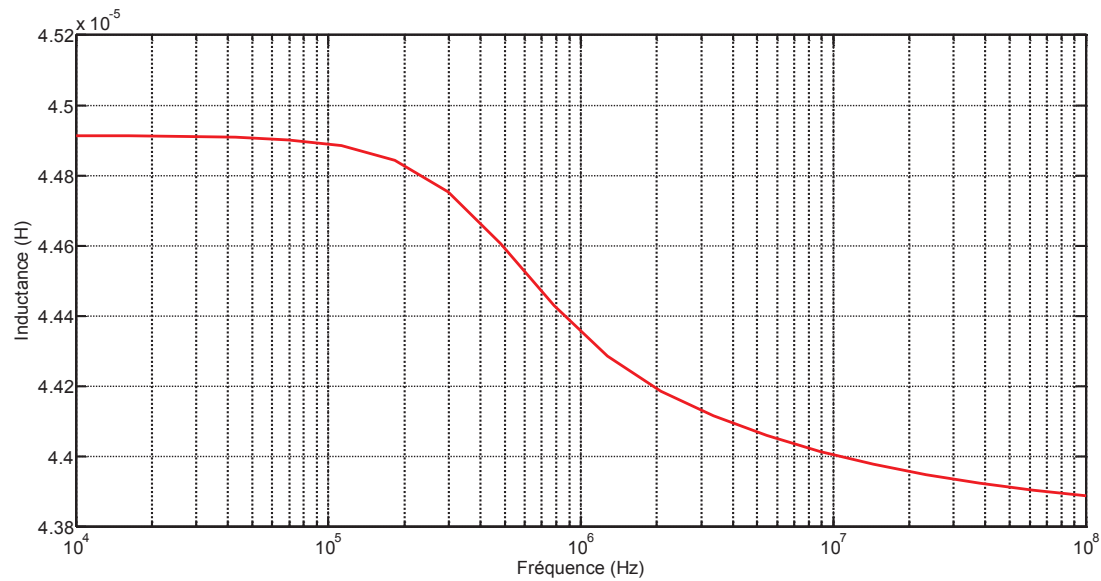


Figure 126 – Inductance du pot ER11 de ferrite 3F4 avec entrefer de 310μm en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D

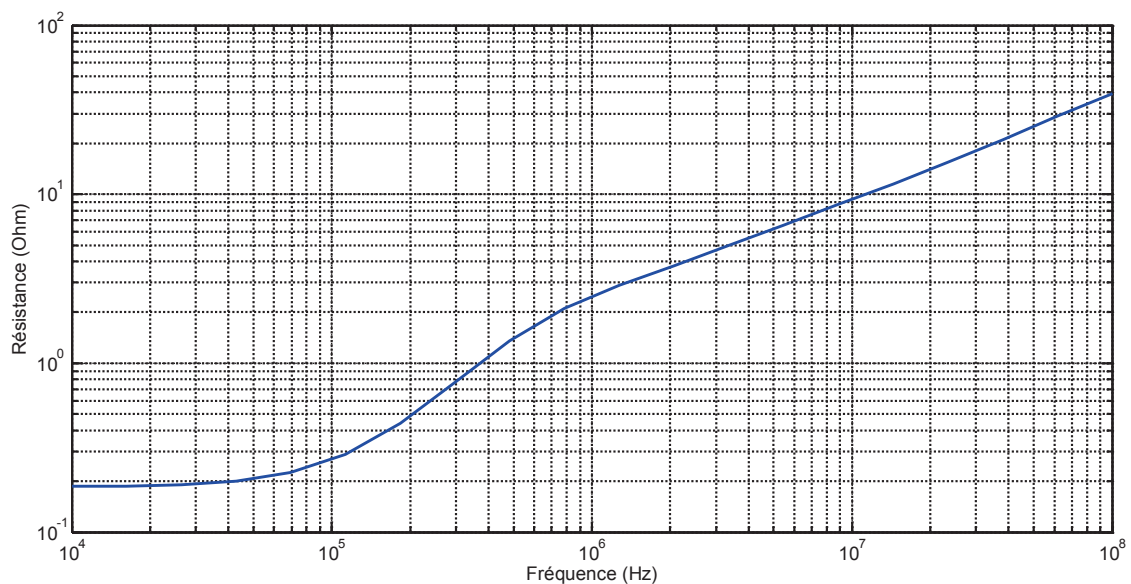


Figure 127 – Résistance série du pot ER11 de ferrite 3F4 avec entrefer de 310μm en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D

3.2.2.3. COMPARAISON

Les courbes obtenues par simulation pseudo-3D permettent tout d'abord de vérifier les résultats expérimentaux concernant les mesures d'inductance. En effet, l'inductance correspondant à une perméabilité de 45 a été mesurée à 43,5μH. Après saisie des perméabilités et des entrefers, et simulation pseudo-3D, l'inductance calculée via simulation est de 44,6μH pour le matériau μ45 sans entrefer et de 44,9μH pour le matériau 3F4.

En ce qui concerne la résistance, bien que la répartition dans les spires et les pics de puissance dissipée soient différents, les courbes de résistance série en fréquence, représentées sur la Figure 128 sont très similaires, traduisant des pertes dans les bobinages quasi-identiques dans les deux cas de figure.

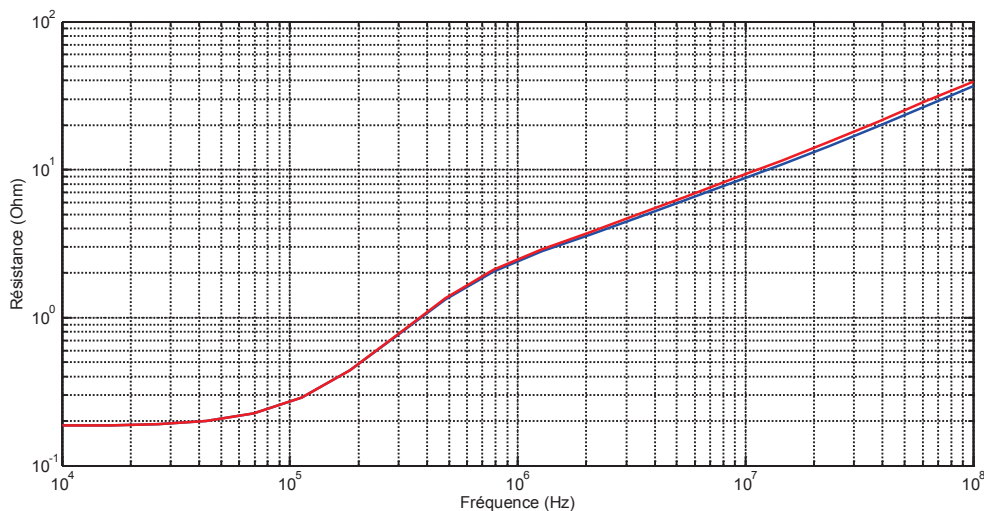


Figure 128 – Comparaison des résistances série en fréquence du matériau 3F4 avec entrefer de 310µm (en rouge) et du µ45 sans entrefer (en bleu)

3.3. IMPACT SUR LES PERFORMANCES EN PUISSANCE

Des mesures de pertes totales en puissance ont été réalisées de 250 kHz à 1,5 MHz, de 5 mT à 30 mT, sur les deux pots ER11, le 3F4 ($\mu=800$) avec 310 µm d'entrefer et le matériau µ45 sans entrefer. À l'image des courbes de résistance en fréquence fournies par les travaux de simulation, des pertes très similaires ont été obtenues.

Un troisième cas a ici été envisagé. Un troisième pot ER11 d'un matériau « intermédiaire » de perméabilité faible, mais légèrement plus élevée que le µ45 ($\mu=80$), a été élaboré au laboratoire. Le matériau µ80 utilisé ici correspond à la composition du matériau µ80 du Chapitre IV, partie 3.

Analogiquement au 3F4, l'entrefer permettant de passer d'une perméabilité de 80 à une perméabilité apparente de 45 a été évalué en mesurant la variation de l'inductance à l'impédancemètre en fonction de l'entrefer ajouté. Ce dernier correspond, après mesures et calculs, à un espacement de 70µm, soit un entrefer de 140µm.

La perméabilité apparente est donc ici la même dans les trois différentes dispositions, et les pertes totales volumiques à 1 MHz et 1,5 MHz, et de 5 mT à 25 mT, sont représentées sur la Figure 129.

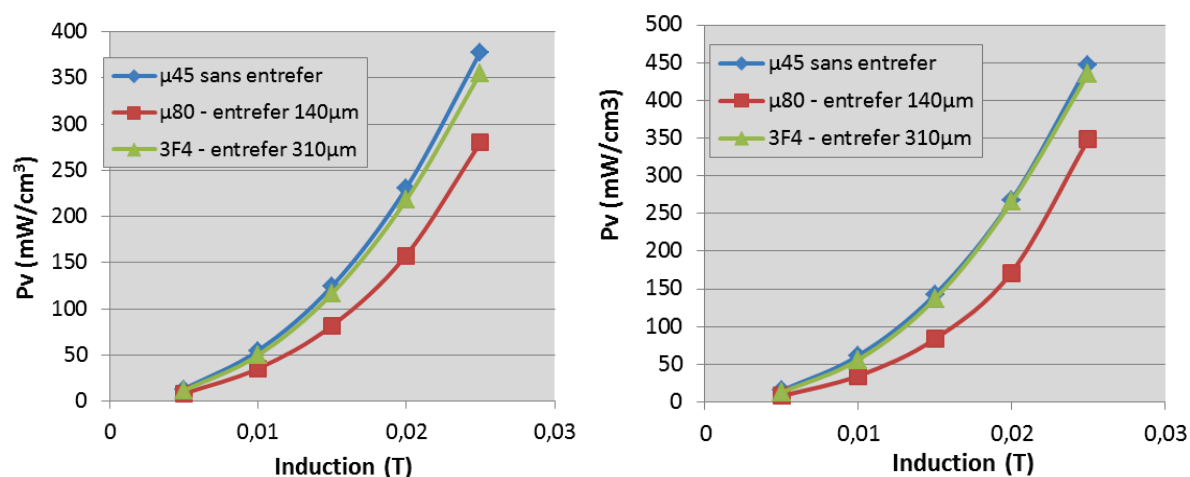


Figure 129 - Pertes totales volumiques en puissance de pots ER11 de ferrites de perméabilité apparente de 45, avec ou sans entrefer, à 1 MHz (à gauche) et 1,5 MHz (à droite).

Dans la partie 3 du Chapitre IV, les pertes du matériau $\mu 80$ étaient mesurées à 200 mW/cm³ à 25 mT et 1,5 MHz, et celles du matériau $\mu 40$ étaient évaluées à plus de 500 mW/cm³. Ici encore, pour une diminution de la perméabilité de 80 à 45, une augmentation nette des pertes totales volumiques est observée. En effet, le matériau $\mu 45$ possède des pertes totales de 450 mW/cm³ à 1,5 MHz et 25 mT, soit deux fois supérieures aux pertes totales du matériau $\mu 80$ sans entrefer, dans les mêmes conditions.

Sa perméabilité étant cependant bien inférieure à celle du matériau 3F4 (800 sans entrefer), un entrefer plus faible suffit à abaisser sa perméabilité apparente à 45. L'impact négatif de l'entrefer sur le bobinage est alors moindre, et les bonnes performances initiales du matériau permettent d'obtenir des pertes plus faibles de 28% par rapport aux deux dispositions précédentes.

3.4. CONCLUSIONS SUR L'UTILISATION D'ENTREFERS

L'utilisation d'entrefers pour abaisser la perméabilité apparente d'un matériau magnétique d'un micro-composant bobiné est une solution aujourd'hui largement répandue. Cependant l'ajout d'un entrefer a un effet direct sur les propriétés magnétiques et les performances de ce type de composant. Cette partie a permis d'évaluer cet effet, en particulier du point de vue de l'impact sur la circulation du courant dans le bobinage, ce dernier se trouvant souvent proche de l'entrefer.

Il est donc préférable d'utiliser des matériaux dont la perméabilité est faible initialement et dont les pertes totales en puissance sont faibles. Un ferrite Ni-Zn-Cu sans entrefer a été envisagé afin de s'affranchir des perturbations de l'entrefer sur le bobinage, mais la perméabilité faible visée ($\mu=45$) nécessite un taux de nickel très élevé par rapport au taux de zinc, ce qui entraîne des

pertes par hystérésis plus élevées, finalement proches d'un matériau commercial de perméabilité moyenne auquel un entrefer est appliqué.

La solution pour améliorer les performances semble résider dans l'utilisation de matériaux à faible perméabilité et faibles pertes, similaires aux matériaux $\mu 60$, $\mu 80$, jusqu'à $\mu 135$ du Chapitre IV, partie 3, afin d'intégrer l'entrefer le plus faible possible pour abaisser la perméabilité apparente, dans notre cas à 45, et diminuer son impact sur les performances.

CHAPITRE VI – REALISATION DE COMPOSANTS MAGNETIQUES MULTICOUCHES POUR INTEGRATION

La finalité des ferrites étudiés dans cette thèse est l'intégration des fonctions inductives en électronique de puissance. Nous avons vu précédemment une approche possible d'intégration basée sur l'utilisation de noyaux ferrites de type planar. Ce dernier chapitre se focalise sur les réalisations de composants multicouches, de la préparation des bandes coulées à leur empilement, puis leur frittage.

Les composants décrits ci-après sont des inductances et des transformateurs cofrittés dont nous présenterons la méthode d'élaboration et les performances. Ces résultats sont issus d'un projet d'étude financé par la DGA, MACOMAC HF.

1. LE COFRITTAGE MULTICOUCHE

1.1. COFRITTAGE METAL-DIELECTRIQUE-FERRITE

La technologie multicouche est aujourd'hui largement répandue pour la réalisation d'inductances et de condensateurs commerciaux. Elle consiste uniquement en l'association de deux matériaux :

- Un métal conducteur servant au passage du courant dans le composant.
- Un oxyde, qui peut être soit un ferrite tel que ceux décrits dans ce mémoire, soit un diélectrique.

L'association de ces deux matériaux par cofrittage d'empilements de couches permet aujourd'hui de réaliser des condensateurs céramiques (empilement diélectrique / métal) ou des micro-inductances (empilement ferrite / spires métalliques), comme présenté sur la Figure 130.

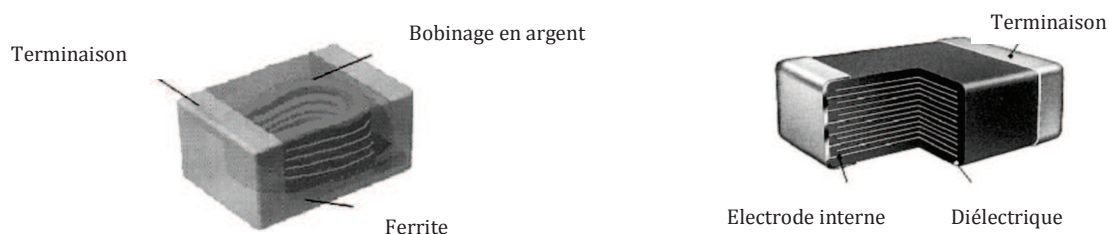


Figure 130 – Inductance multicouche (à gauche) et condensateur multicouche (à droite)

La basse température de frittage qu'il est possible d'atteindre avec certains ferrites et diélectriques permet cependant de réaliser des structures plus complexes, mettant en jeu à la fois ferrite, diélectrique et conducteur métallique.

En effet, particulièrement dans le cas d'inductances cofrittées, la présence de matériau magnétique entre les spires de conducteur entraîne une circulation de flux magnétique parasite qui dégrade les propriétés du composant.

Afin de contrôler l'inductance de fuite dans des composants, il est nécessaire d'éviter d'offrir aux lignes de champ des chemins magnétiques possédant une faible réluctance. Pour cela, il faut insérer un matériau diélectrique entre chaque couche de métallisation, comme présenté sur la Figure 131 :

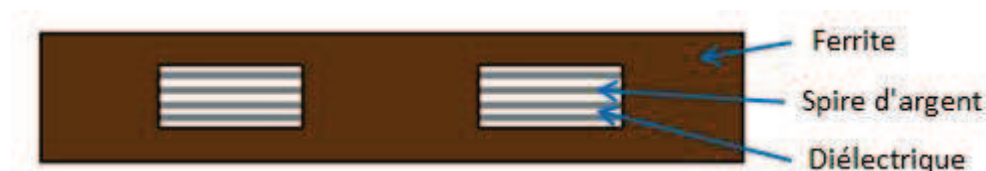


Figure 131 – Inductance cofrittée avec isolation magnétique des spires par un diélectrique

La réalisation de ce type de micro-composant multicouche constitue une première étape vers une intégration plus globale de l'ensemble des fonctions passives à base de céramiques (inductances, transformateurs, condensateurs...) à l'intérieur du substrat sur lequel peuvent être connectés tous les composants actifs, comme envisagé sur la Figure 2 en début de ce mémoire.

Des travaux de recherche sont néanmoins nécessaires car cette intégration n'est pas simple. Cela requiert une bonne maîtrise du procédé LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) et l'utilisation de matériaux compatibles thermiquement et chimiquement entre eux et avec le procédé, en plus de posséder de bonnes performances en puissance.

La recherche actuelle se porte principalement sur les inductances, d'une part car elles constituent les composants magnétiques les plus répandus dans le commerce, aussi bien dans le domaine de l'électronique du signal que de la conversion d'énergie, et d'autre part parce qu'elles sont technologiquement plus simples à réaliser que d'autres composants, comme les transformateurs qui font intervenir au moins deux bobinages couplés.

Cependant, par le procédé LTCC, ces dernières sont toujours réalisées par association de seulement deux matériaux, le matériau magnétique et celui du bobinage métallique, ce qui peut être gênant pour une utilisation à fort niveau d'induction, les champs de fuites pouvant localement créer des saturations et augmenter les pertes dans les conducteurs.

L'utilisation de ces composants cofrittés bi-matériaux est encore plus problématique pour la réalisation de transformateurs, car les fuites magnétiques occasionnées par la présence de matériau magnétique entre l'enroulement primaire et secondaire peuvent nuire au couplage et à la capacité du composant à tenir un niveau adéquat de tension entre le primaire et le secondaire.

C'est pourquoi les composants multicouches réalisés au laboratoire et présentés dans ce chapitre sont constitués de trois matériaux, un métal conducteur, un ferrite et un matériau non-magnétique, qui fait l'objet du paragraphe suivant.

1.2. MATERIAU NON-MAGNETIQUE

Afin de réaliser dans de bonnes conditions le cofrittage de matériaux différents, il est nécessaire de s'assurer qu'ils sont compatibles. Leur compatibilité du point de vue de la technologie LTCC se juge sur trois critères principaux.

Premièrement, il est nécessaire que les matériaux utilisés possèdent des températures de frittage les plus proches possibles, afin de déterminer une température de frittage qui soit idéale pour tous, et suffisamment inférieure à la température de fusion du métal utilisé pour le bobinage, afin d'éviter la diffusion de ce dernier.

Ensuite, indépendamment de la température de frittage, il est important de s'assurer que les coefficients de dilatation thermique de chaque matériau (ferrite, diélectrique, conducteur) soient les plus proches possibles, afin d'éviter des contraintes lors du frittage, et surtout du refroidissement du composant.

Enfin, les matériaux ne doivent pas présenter une affinité chimique trop grande entre eux pour éviter les problèmes d'interdiffusion.

En ce qui concerne le cofrittage du ferrite avec des pistes d'argent, l'ajout d'oxyde de bismuth dans les ferrites Ni-Zn-Cu-Co permet une diminution de la température de frittage jusqu'à 900°C, comme présenté dans ce mémoire. A cette température, l'argent ne diffuse pas ou très peu dans le ferrite.

Des essais de cofrittage préliminaires ont utilisé différents matériaux diélectriques commerciaux courants, mais de nombreux problèmes se sont produits lors du frittage [Luc]. Il y avait peu de problèmes d'interdiffusion entre ces diélectriques et les ferrites, mais la différence de coefficient de dilatation entre ces deux matériaux entraînait systématiquement de fortes contraintes lors du refroidissement, générant des délaminations des couches par fluage ou des failles au sein des couches intermédiaires.

En réponse à ce problème, une solution envisagée au cours de l'étude MACOMAC a été l'utilisation d'un ferrite Ni-Zn-Cu bien particulier à la place du diélectrique entre les spires du bobinage. En effet, dans le cas d'un très faible rapport Ni/Zn, la température de Curie du ferrite diminue fortement, et peut même atteindre des températures négatives.

C'est le cas du ferrite de composition $\text{Ni}_{0,05}\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$ dont la température de Curie, température au-delà de laquelle le ferrite devient paramagnétique, se trouve entre -80°C et -70°C , comme présenté sur la Figure 132.

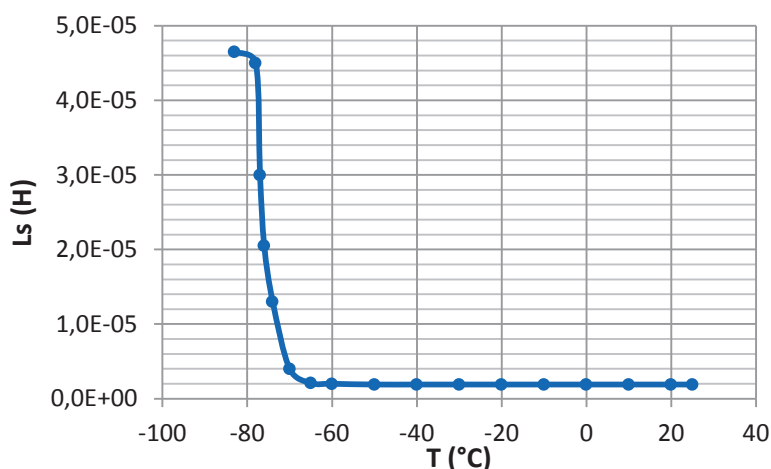


Figure 132 – Inductance série du ferrite $\text{Ni}_{0,05}\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$ en fonction de la température

La température de fonctionnement des composants passifs en électronique de puissance pouvant passer de la température ambiante à une centaine de degrés, cette formulation permet de s'assurer que le matériau ne sera pas magnétique pendant son fonctionnement. Il possède le même comportement qu'un matériau diélectrique, et comme sa composition chimique est proche de celle du ferrite magnétique Ni-Zn-Cu-Co utilisé, la majeure partie des problèmes de compatibilité de coefficients de dilatation thermique peuvent être évités.

1.3. PROCEDE D'ELABORATION DE COMPOSANTS MULTICOUCHES COFRITTES

1.3.1. REALISATION DE LA BARBOTINE

La suspension de poudre destinée au coulage en bandes est composée du ferrite, de solvants organiques, de défloculants et de plastifiants, dont les proportions sont données pour 200g de barbotine dans le Tableau 18. Le taux de charge de ce type de suspension correspond au rapport de la masse de poudre sur la masse totale. Il est ici égal à 90%.

La réalisation de la suspension se fait dans une jarre en téflon, en utilisant des billes en zircone. Elle se déroule en deux étapes distinctes, comme illustré sur le schéma récapitulatif présenté sur la Figure 133.

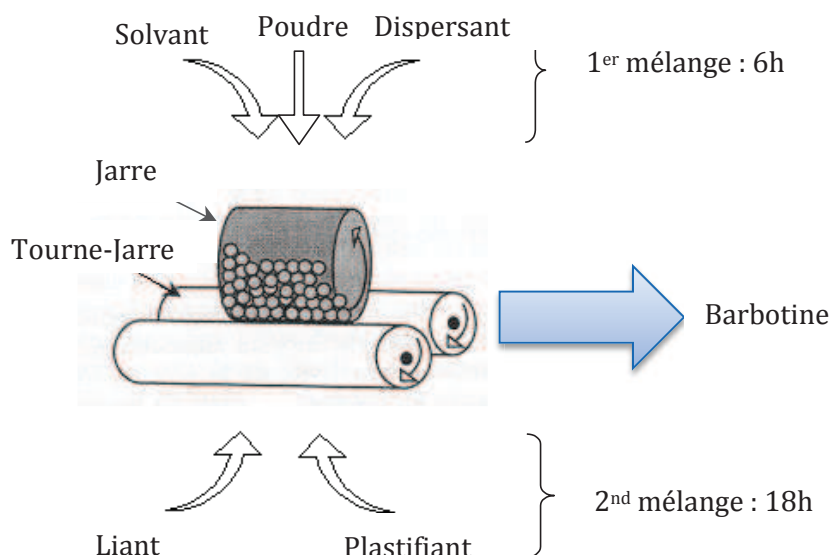


Figure 133 – Enchaînement des étapes de préparation de la barbotine en vue du coulage en bande

La première étape a pour objectif la désagglomération de poudre. Celle-ci est assurée par l'ajout de défloculant, ou dispersant, dissous dans la suspension par un solvant. En s'adsorbant à la surface des particules, le dispersant assure la stabilisation de la suspension et la dispersion homogène des particules dans la barbotine. A l'issue de cette étape qui dure 6h, la poudre est donc fine, homogène et bien dispersée.

Lors de la seconde étape, le plastifiant et le liant sont ajoutés à la barbotine. Ici encore, un solvant est utilisé pour les dissoudre dans la solution. Cette étape, toujours en jarre de téflon avec des billes de zircone, dure 18h et permet d'enrober la poudre, afin de garantir une bonne cohésion mécanique de la bande obtenue après coulage et séchage, lorsque le solvant s'est entièrement évaporé. En effet, le liant permet d'influer sur les paramètres de flexibilité, de plasticité, de longévité et de rugosité de la bande coulée, et le plastifiant corrige ses défauts en optimisant la mouillabilité des particules et en diminuant la température de transition vitreuse des liants polymères, permettant d'obtenir une bande flexible et compacte.

Les différents produits utilisés lors de cette préparation sont récapitulés dans le Tableau 18.

Fonction	Produit organique	Masse (g)
Défloculant	Dibutylamine	3
Solvants	Méthyléthylcétone	52,8
	Alcool éthylique	52,8
Plastifiant	Dibutylphtalate	6,4
Liant	Polyvinylbutyral	13

Tableau 18 – Produits organiques utilisés lors de la préparation de 200g barbotine de ferrite

1.3.2. ELABORATION DES BANDES COULEES

La technique du coulage en bande qui a permis de réaliser les bandes céramiques utilisées dans ces travaux se déroule donc en trois étapes :

- La préparation de la poudre de ferrite
- La réalisation de la barbotine
- Le dépôt de la suspension sur un support plan, grâce à un banc de coulage, présenté sur la Figure 134 :

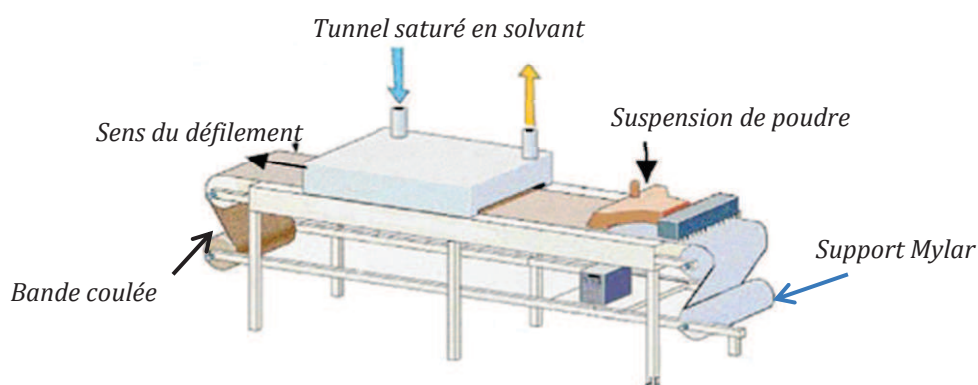


Figure 134 – Schéma du banc de coulage utilisé

La suspension de poudre doit être filtrée avant d'être coulée sur le support défilant. Cette étape supplémentaire permet d'éviter que d'éventuels agglomérats restants non dispersés ne se retrouvent sur le support et créent des défauts dans la bande. La suspension de poudre est entraînée sous un couteau (appelé « Doctor blade ») de hauteur réglable, comme présenté sur la Figure 135. Ce dernier permet de répartir la suspension de manière uniforme sur toute la largeur et d'obtenir une épaisseur homogène tout au long du coulage.

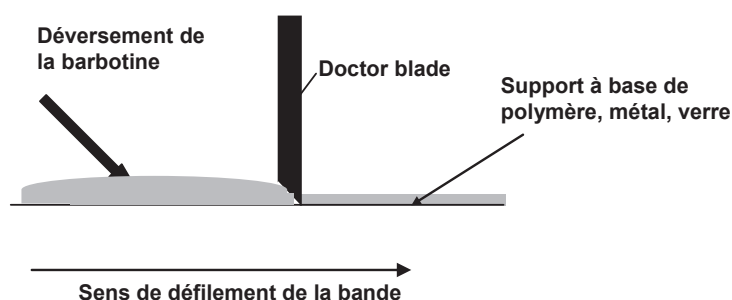


Figure 135 – Réglage de l'épaisseur de bande coulée grâce au couteau

La bande coulée passe ensuite dans un tunnel hermétique dont l'air est saturé en solvant, ce qui lui permet de sécher lentement et d'ainsi prévenir l'apparition de fissures. Elle demeure dans le tunnel pendant une douzaine d'heures avant d'être utilisée.

2. REALISATION DE COMPOSANTS COFRITTES

Une fois la bande céramique élaborée, plusieurs couches peuvent y être directement découpées selon la géométrie de micro-composant désirée. S'il est nécessaire de mettre au point un ferrite aux bonnes performances et de maîtriser le procédé de coulage afin d'obtenir une bande souple idéale, les étapes suivantes ne sont pas à négliger car elles sont également déterminantes quant à la résistance de l'empilement au frittage. La découpe et l'empilement des couches doivent donc se faire avec une bonne précision, chaque aspérité ou défaut pouvant générer des contraintes lors du frittage.

Les couches sont empilées suivant la géométrie et le nombre de spires désirés, puis laminées. Les différentes géométries sont présentées dans les paragraphes suivants. Le laminage consiste en un pressage à température élevée de l'empilement des couches de bande crue de ferrite. Il permet une bonne consolidation de l'empilement avant le frittage, toujours pour garantir une bonne tenue mécanique. La température est fixée à 75°C et la pression à 100 bars.

Afin d'éviter le fluage des couches pouvant entraîner une délamination, au moment du frittage, l'empilement est placé sous une plaque fine d'alumine, d'environ 5g, afin de maintenir une bonne planéité de l'empilement. Le poids de la plaque est important, car il doit maintenir l'empilement plan tout en limitant le plus possible les contraintes qu'il inflige à l'empilement. Sans cale ou avec une plaque trop légère, l'empilement peut se déformer facilement et entraîner des délaminations, et si les contraintes sont au contraire trop élevées, des fissurations peuvent apparaître, comme montré sur la Figure 136.



Figure 136 – Tore réalisé par empilement torique, fritté sous charge de 5g (à gauche) et 20g (à droite)

Lors de la sélection du ferrite à utiliser pour l'élaboration des micro-composants multicouches, il est donc nécessaire de vérifier au préalable qu'il conserve ses performances lorsqu'il est mis en forme par coulage. Pour cela, des tores ont été découpés dans la bande coulée et empilés selon le même nombre de couche que le composant final désiré. Leur format est représenté sur la Figure 136, à gauche.

2.1. FERRITE UTILISE POUR LE COULAGE

Les composants cofrittés réalisés dans ce dernier chapitre ont été élaborés à partir du même ferrite, de composition $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.55}\text{Cu}_{0.10}\text{Co}_{0.014}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$, car au vu des différents travaux, il correspond au meilleur compromis perméabilité/pertes.

Ce ferrite a été élaboré sous forme de tores multicouches selon le procédé décrit précédemment. Les empilements ont ensuite été frittés selon un cycle thermique standard constitué d'une rampe à 100°C/h jusqu'à 500°C , suivie d'une rampe de 200°C/h jusqu'à 900°C , d'un pallier de 2h à 900°C , puis d'une redescente à la température ambiante, le tout sous air.

Grâce à une bonne maîtrise du procédé, des empilements toriques denses, plans et possédant une bonne cohésion ont été réalisés. La densité mesurée est de $5,00 \text{ g/cm}^3$, ce qui est conforme aux valeurs obtenues sur les tores massifs pressés à partir de ce matériau. La caractérisation de ces tores constitue l'objet des paragraphes suivants.

2.1.1. PERMEABILITE

Le format des tores réalisés a été choisi afin de permettre un bobinage facile lors de la caractérisation en puissance, mais également afin de correspondre aux dimensions de la cellule de mesure de perméabilité initiale complexe en ligne coaxiale à l'aide de l'impédancemètre HP4291A.

Ainsi, des tores de diamètre extérieur de 13,3mm, de diamètre intérieur de 6,5mm et de hauteur de 0,77mm ont été découpés, laminés puis frittés. La mesure de perméabilité est représentée sur la Figure 137 :

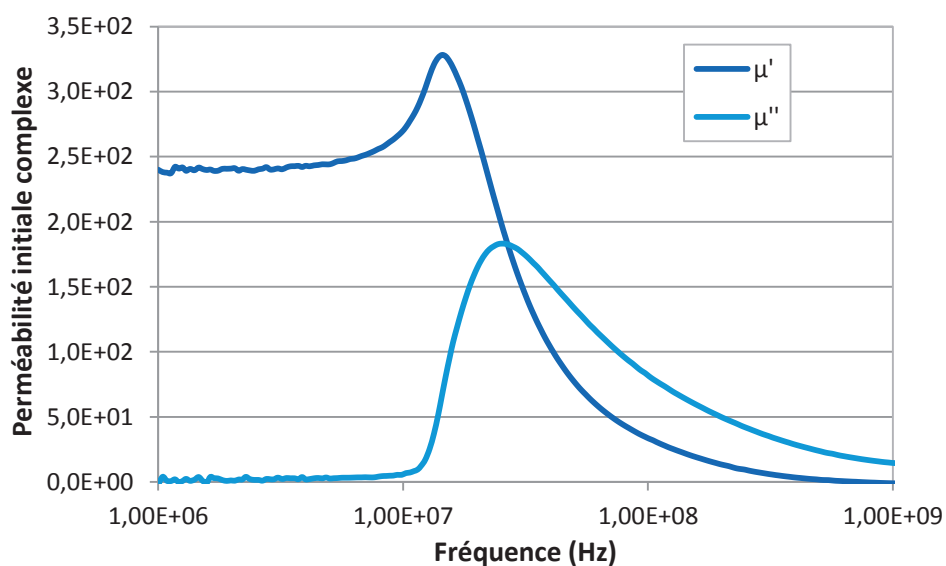


Figure 137 - Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence mesurée sur l'empilement de ferrite $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.55}\text{Cu}_{0.10}\text{Co}_{0.014}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$

La perméabilité initiale statique (à basse fréquence) vaut 240 et la fréquence de résonance est égale à 25,2 MHz, pour un produit $\mu_s.f_r$ égal à 6 GHz. La perméabilité statique est ici légèrement inférieure à celle du matériau massif (plutôt aux alentours de 280). Ceci est principalement dû aux broyages plus fins du procédé de coulage, des grains plus fins entraînant une perméabilité plus faible et de meilleures performances. Le spectre est résonant, avec un pic de μ' supérieur de 40% à la perméabilité initiale statique. Ce profil est obtenu en partie grâce à l'ajout de 0,014 mole de cobalt, garantissant de bonnes performances en puissance.

2.1.2. PERTES TOTALES

Les pertes totales ont été mesurées grâce à la méthode du wattmètre utilisée tout au long de ces travaux, pour les fréquences 1,5 MHz et 2 MHz, et sont présentées sur la Figure 138.

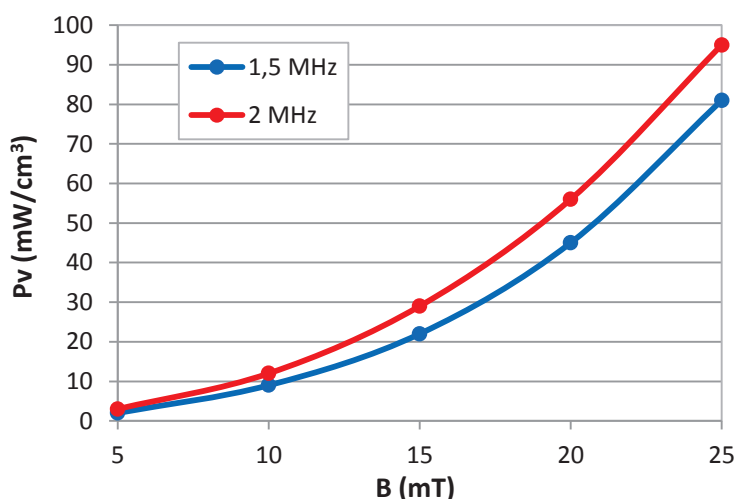


Figure 138 – Pertes totales en fonction de l'induction à 1,5 MHz et 2 MHz de l'empilement de ferrite de composition $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.55}\text{Cu}_{0.10}\text{Co}_{0.014}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$

Les pertes totales mesurées sur les tores multicouches du ferrite Ni-Zn-Cu-Co sélectionné sont très faibles, égales à 80 mW/cm³ à 1,5 MHz et 25 mT, et 95 mW/cm³ à 2 MHz et 25 mT. Ces valeurs sont même inférieures aux pertes totales mesurées sur les échantillons provenant du même matériau mais élaborés par pressage axial de poudre enrobée (respectivement 140 mW/cm³ et 170 mW/cm³).

Ceci s'explique par une microstructure plus fine et plus homogène du ferrite, causée par le procédé d'élaboration de la barbotine et le coulage décrit précédemment. En effet, on obtient souvent des densités plus faibles et des microstructures plus fines lorsque l'on passe du pressage d'échantillons (tores, pots) au coulage de suspension céramique.

Les performances sont donc non seulement conservées, mais améliorées grâce au procédé d'élaboration de bandes coulées et ce ferrite peut donc être utilisé pour la réalisation de micro-inductances et micro-transformateurs simples, comme décrit dans les paragraphes suivants.

2.2. INDUCTANCES COFRITTEES

Un format simple a été imaginé pour la réalisation de micro-inductances cofrittées s’inspirant des travaux de recherche préliminaires du laboratoire [Luc]. Le schéma représentant la géométrie de l’inductance est représenté sur la Figure 139.

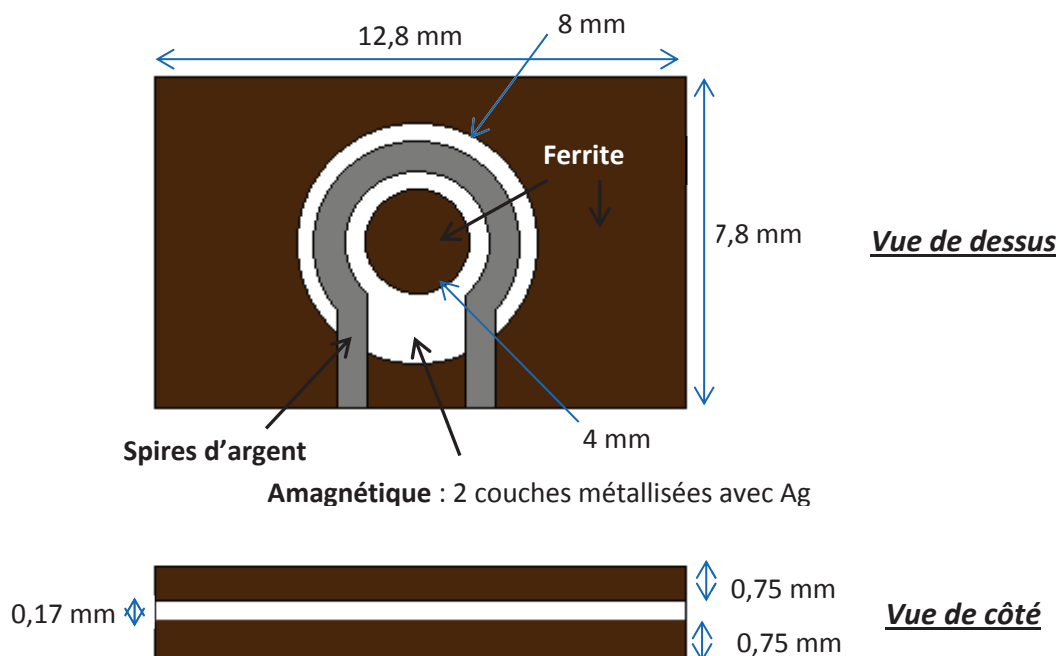


Figure 139 – Schéma des inductances cofrittées

L’inductance est composée de deux couches de ferrites entre lesquelles se trouve une couche de ferrite amagnétique destinée à supporter le bobinage. Chaque couche de ferrite est constituée d’un empilement de plusieurs bandes découpées, de manière à atteindre une épaisseur de 750 μm une fois frittée. L’inductance comporte deux spires, déposées sur le ferrite amagnétique, qui est constitué de deux bandes de 100 μm en cru chacune, correspondant à une épaisseur totale après frittage de 170 μm .

L’épaisseur des spires d’argent est d’environ 20 μm , négligeables devant l’épaisseur des couches de ferrite et de diélectrique. Les spires sont reliées à l’extérieur de l’empilement, une fois le laminage des couches réalisé, et avant le frittage final du composant, comme présenté sur la Figure 140.



Figure 140 – Schéma de raccordement des deux spires de la micro-inductance cofrittée

La mesure de l'inductance du composant montre des valeurs stables, comprises entre 410 nH et 430 nH jusqu'à 10 MHz. La résonance de la partie imaginaire de la perméabilité initiale complexe de ce type de matériau intervient en effet à plus haute fréquence, situation idéale pour un fonctionnement aux alentours du mégahertz.

Les pertes totales ont été mesurées à 2 MHz en fonction de la tension appliquée à la micro-inductance. Elles sont représentées sur la Figure 141.

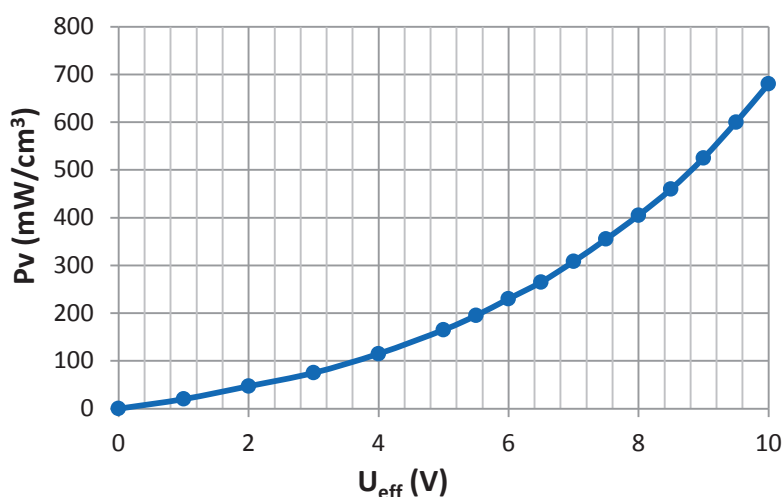


Figure 141 – Pertes totales à 2 MHz de l'inductance cofrittée en fonction de la tension efficace appliquée

Les pertes mesurées sont faibles, de l'ordre de 700 mW/cm³ pour une tension sinusoïdale efficace de 10 V, ce qui correspond à une tension crête-à-crête de 28,3 V. Le courant qui parcourt l'inductance pour 10 V vaut environ 2 A efficaces et malgré la résistance plus élevée des pistes en argent sérigraphié, un échauffement modéré a été observé. Ceci montre que le format multicouche de faible épaisseur est favorable aux échanges thermiques.

Les résultats obtenus sur l'inductance cofrittée, bien que sa géométrie soit assez simple, sont encourageants pour leur utilisation intégrée en électronique de puissance. L'inductance testée dans ce paragraphe est représentée sur la Figure 142.



Figure 142 – Micro-inductance cofrittée

A partir du même ferrite, des transformateurs multicouches ont également été élaborés et caractérisés.

2.3. TRANSFORMATEURS COFRITTES

La géométrie utilisée pour l'élaboration des transformateurs cofrittés est représentée sur la Figure 143.

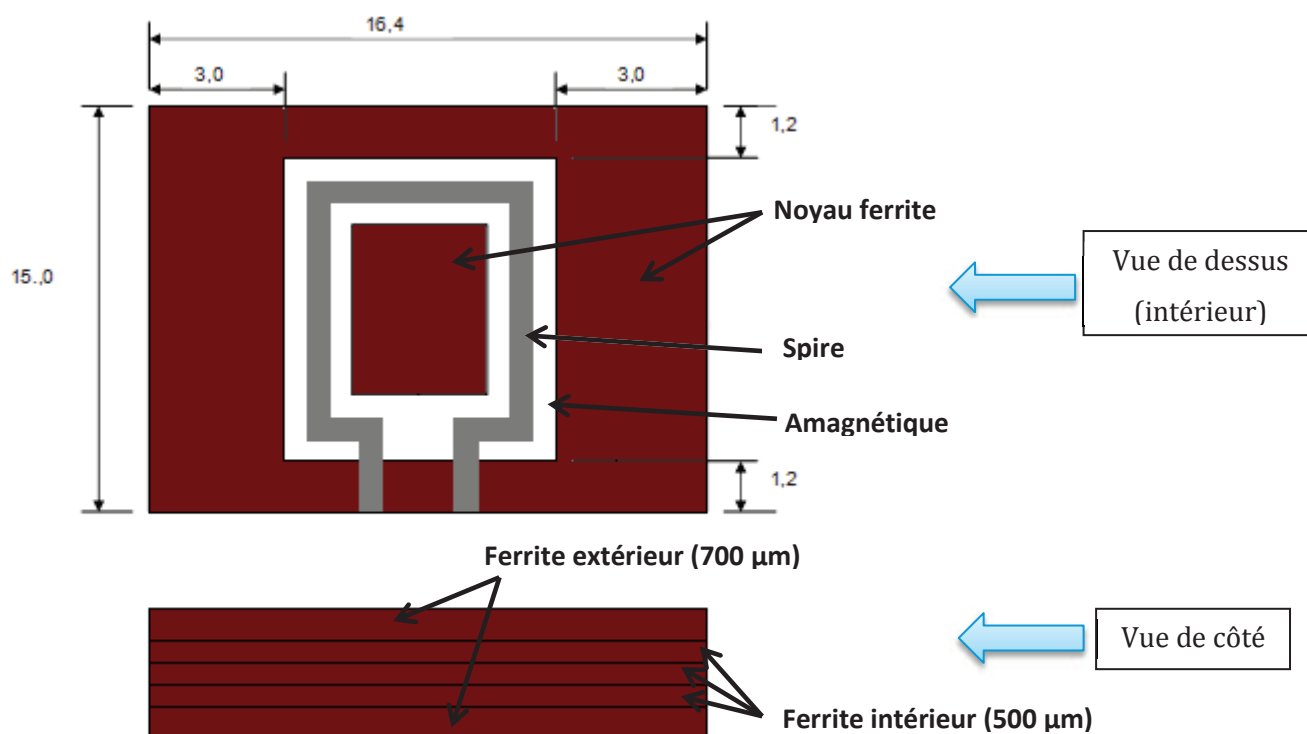


Figure 143 – Schéma d'un transformateur multicouche cofritté

Ici encore, les parties extérieures de la structure sont plus épaisses, réalisées par empilement de bandes de ferrites de manière à atteindre 700 µm. Les parties intérieures sont composées de trois empilements de bandes de 500 µm de hauteur chacun, conformément au schéma représenté précédemment. Un carré de 10,4 mm x 12,6 mm est découpé au milieu de ces trois couches, afin d'y incruster un tore de ferrite amagnétique ou de diélectrique, rectangulaire et de même épaisseur que l'empilement intérieur. L'empilement intérieur est constitué du ferrite Ni-Zn-Cu-Co magnétique.

De manière analogue à l'inductance cofrittée, les spires sont déposées sur la partie amagnétique ainsi définie, et ce entre chaque couche de la structure. On obtient donc 4 spires que l'on positionne de manière à alterner le côté du composant duquel sortent les pistes d'argent, comme représenté sur la Figure 144.

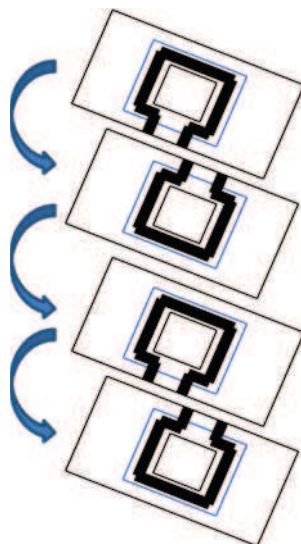


Figure 144 – Empilement des quatre couches possédant les spires en argent

Les transformateurs ainsi obtenus sont cofrittés à 900°C sous air pendant 2h. Après frittage, et afin de les caractériser électriquement, des fils de cuivre sont soudés aux différentes sorties, comme présenté sur la Figure 145.

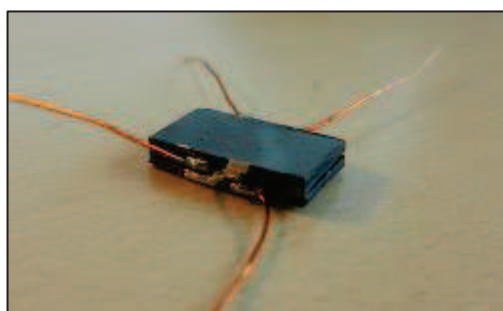


Figure 145 – Micro-transformateur cofritté

Des mesures d'inductance au primaire et au secondaire, ainsi que des mesures de pertes en puissance ont pu être réalisées. A but comparatif, deux structures ont été étudiées en fonction du matériau utilisé pour la partie amagnétique du composant, l'une avec un matériau diélectrique ULF140 de Ferro, l'autre avec le ferrite amagnétique mentionné précédemment. Ces deux matériaux présentent une permittivité égale à 14.

Les mesures des inductances au primaire, ainsi que les inductances de fuite sont données dans le Tableau 19.

Échantillon	Matériau non magnétique	Inductance au primaire	Inductance de fuite
T25	Diélectrique ULF 140	$L_p = 1.1 \mu\text{H}$	$L_f = 0.8 \mu\text{H}$
T26	Ferrite amagnétique	$L_p = 1.26 \mu\text{H}$	$L_f = 1 \mu\text{H}$

Tableau 19 – Inductance au primaire et inductance de fuite des transformateurs cofrittés

Les inductances au primaire sont faibles, et les inductances de fuite sont quant à elles élevées, traduisant un mauvais couplage au sein de ces structures. Le problème observé ici provient de la partie de matériau magnétique située entre les connexions des enroulements primaires et secondaires. La présence d'un tel matériau dans cette zone offre un chemin faiblement réluctant aux lignes de champ de fuite, ce qui augmente considérablement l'inductance de fuite du dispositif. Les pertes à 2 MHz de ces deux structures cofrittées, mesurées côté primaire, sont représentées sur la Figure 146.

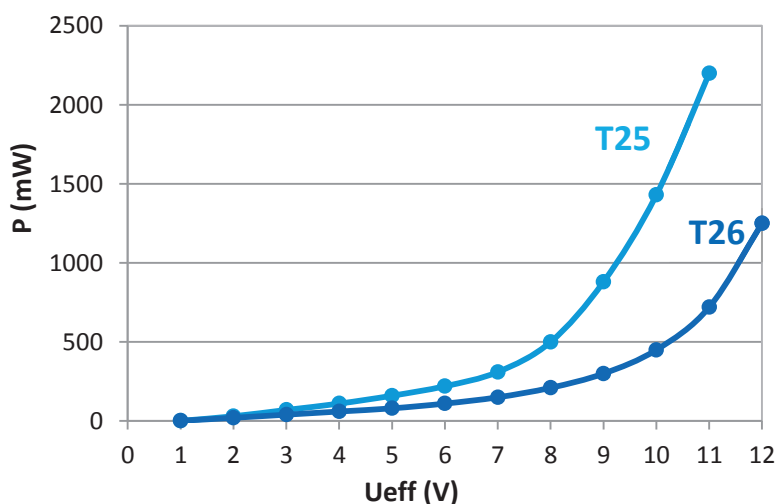


Figure 146 – Pertes totales à 2 MHz des transformateurs T25 et T26 cofrittés en fonction de la tension efficace appliquée

On constate que les pertes sont plus élevées lorsque le diélectrique ULF140 est utilisé, ce qui vient confirmer l'intérêt de l'utilisation de ferrite amagnétique de formulation chimique proche du ferrite Ni-Zn-Cu-Co magnétique utilisé. En effet, la trop forte différence de coefficient de dilatation entre l'ULF140 et le ferrite entraîne, lors du retrait, des contraintes trop importantes au sein de la structure, pouvant générer des fissures et autres défauts macroscopiques.

Afin de diminuer l'inductance de fuite et d'améliorer le couplage, une modification de la structure est envisagée, permettant d'éviter que les spires n'aient à traverser une partie du ferrite magnétique au niveau des connexions de sortie. Cette structure modifiée est présentée sur la Figure 147.

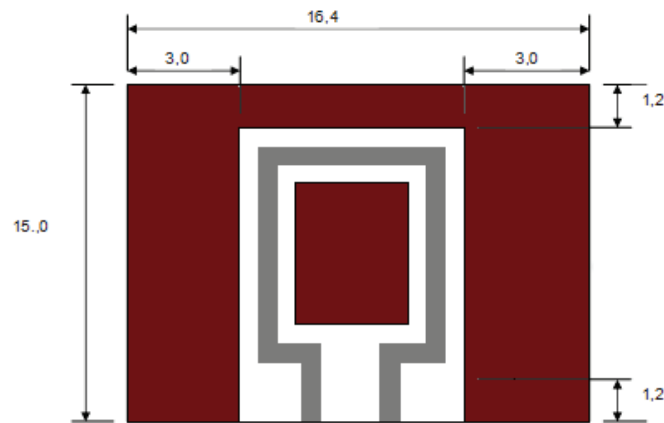


Figure 147 – Nouvelle structure visant à améliorer le couplage

A nouveau, l'inductance au primaire et l'inductance de fuite sont mesurées sur un nouveau transformateur nommé T28. L'inductance au primaire est ici plus élevée, égale à $1,68 \mu\text{H}$ et l'inductance de fuite est quant à elle fortement diminuée, égale à $0,165 \mu\text{H}$. Cette forte réduction sur ce dernier point est la conséquence d'un meilleur couplage. Les pertes en puissance, représentées sur la Figure 148, sont également fortement impactées (à la baisse) par cette modification de la topologie du composant.

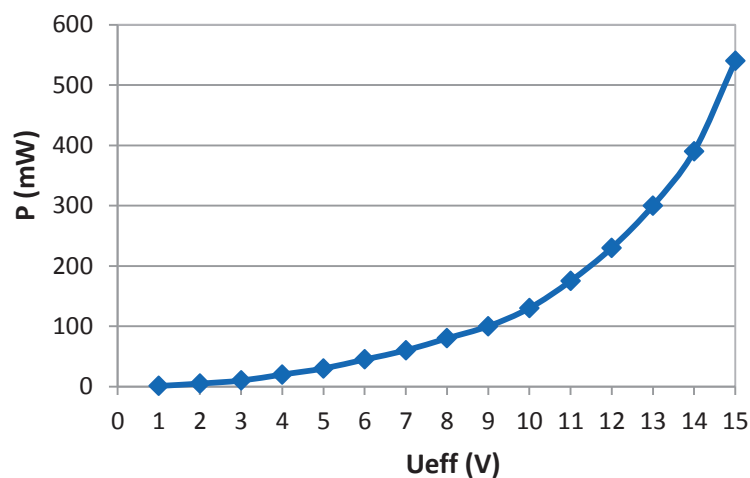


Figure 148 – Pertes totales à 2 MHz du transformateur T28 en fonction de la tension efficace appliquée

Afin de situer les performances de ce transformateur multicouche par rapport à l'état de l'art, une comparaison avec un pot de type E22 (dont les dimensions sont présentées sur la Figure 149), fabriqué dans un matériau ferrite 4F1 de Ferroxcube et bobiné avec du fil de cuivre de $300 \mu\text{m}$ a été réalisée.

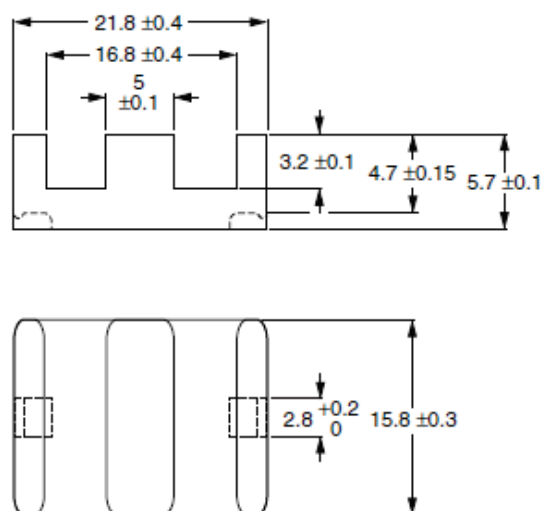


Figure 149 – Géométrie du pot E22

Ce matériau a été choisi car c'est également un ferrite de puissance haute fréquence. Ses pertes à 3 MHz et 10 mT sont données par le fabricant à 200 mW/cm³. Le ferrite Mn-Zn 3F4 n'a pas été utilisé dans cette comparaison car le transformateur T28 est de très petite dimension, ce qui implique des valeurs d'inductance faibles. Pour obtenir des valeurs similaires avec un noyau commercial plus gros, il est nécessaire de choisir une perméabilité faible, ce qui empêche l'utilisation du ferrite 3F4, sous peine de devoir utiliser un entrefer qui rajouterait des pertes supplémentaires dans les bobinages.

Le même nombre de spires est appliqué pour ce transformateur en E22, deux au primaire et deux au secondaire. Les mesures d'inductances et le coefficient de couplage sont présentés dans le Tableau 20. Le coefficient de couplage est défini en comparant les tensions au primaire et au secondaire pour une excitation au primaire fixée.

	Inductance primaire	Inductance de fuite	Couplage
T28	$L_p = 1.68 \mu\text{H}$	$L_f = 0.165 \mu\text{H}$	66%
E22 / 4F1	$L_p = 1.7 \mu\text{H}$	$L_f = 0.205 \mu\text{H}$	59%

Tableau 20 – Inductance au primaire, inductance de fuite et couplage des micro-transformateurs T28 et E22 de 4F1

Les résultats obtenus, bien que similaires, semblent indiquer de meilleures performances pour le transformateur T28. Afin de confirmer cette observation, les pertes totales à 2 MHz en fonction de la tension appliquée ont été mesurées. Pour une tension efficace de 15 V en signal sinusoïdal, des pertes de 540 mW ont été mesurées pour le transformateur T28, et des pertes légèrement plus faibles de 480 mW ont été mesurées pour le transformateur en 4F1.

Cependant ces pertes proches doivent être rapportées au volume. En effet, les pertes du transformateur T28 sont supérieures de seulement 10% alors que son volume est six fois inférieur au volume d'un pot E22, comme observé sur la Figure 150.

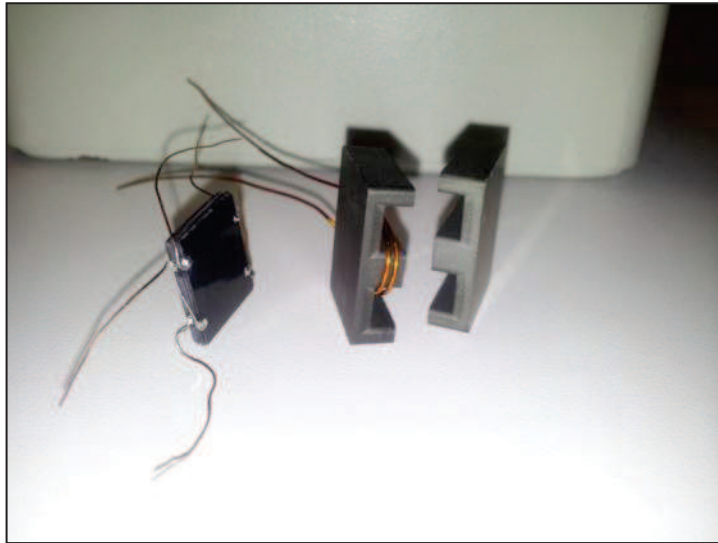


Figure 150 – Transformateur T28 (à gauche) et noyau E22 en 4F1 (à droite)

De plus, lorsque l'on raisonne en termes d'encombrement sur une carte électronique, il faut considérer le volume extérieur total d'un ensemble de deux noyaux E22. En prenant en compte ce volume apparent, le volume du transformateur E22 est dix fois inférieur, ce qui montre le potentiel de ce type de structure de composants cofrittés.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal des travaux de cette thèse était l'étude et l'optimisation de ferrites Ni-Zn-Cu pour des applications de puissance à haute fréquence (>1 MHz). La problématique de l'intégration des fonctions passives, fonctions occupant à l'heure actuelle la majeure partie du volume des cartes électroniques, a fortement orienté les études que comporte cette thèse. Les matériaux ont été élaborés dans l'optique de réaliser des inductances et transformateurs multicouches cofrittés de taille millimétrique, et devaient donc montrer de bonnes performances à haute fréquence et pour des fortes puissances transmises, tout en étant compatibles avec le procédé de mise en forme multicouche LTCC.

Cette thèse s'inscrit dans le prolongement de précédents travaux menés au laboratoire sur les ferrites Ni-Zn-Cu, pour lesquels les pertes totales en puissance avaient été améliorées, notamment grâce à une meilleure compréhension du rôle du cobalt sur la tenue en puissance à haute température. Les pertes minimales obtenues à 1,5 MHz et 25 mT, pour une température de fonctionnement de 80°C, auparavant de l'ordre de 600 mW/cm³, furent ainsi abaissées à environ 250 mW/cm³, et des premiers prototypes de transformateurs et inductances multicouches cofrittés furent réalisés grâce à l'utilisation du procédé de coulage en bandes.

Les travaux menés au cours de ces trois dernières années ont permis d'aller plus loin en termes de performances grâce à l'optimisation de la formulation des ferrites, une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenant lors de leur utilisation à haute fréquence et à fort niveau d'induction, et l'amélioration du procédé de mise en forme pour l'intégration de composants passifs.

Des travaux importants sur l'influence du cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu, notamment sur la diminution de leurs pertes grâce à l'anisotropie induite qui bloque les parois de domaines, avaient été auparavant réalisés au laboratoire. Une partie des travaux de cette thèse s'est focalisée sur l'utilisation de différents procédés d'ajout du cobalt au mélange d'oxydes précurseurs. Deux taux de cobalt ont été envisagés, 0,014 mol et 0,028 mol, et comme l'ajout de cobalt entraîne un défaut de fer, deux nouveaux procédés permettant une compensation de ce défaut ont été étudiés. Les meilleures performances furent obtenues pour le procédé initial et pour l'un des nouveaux procédés : l'ajout du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 au mélange. Des voies d'améliorations ont été cependant dégagées, notamment en termes de granulométrie. Cette étude a également mis en évidence l'impact que pouvaient avoir de faibles variations de stoechiométrie en fer, c'est pourquoi cette dernière a également été étudiée avec précision.

Il était admis qu'un défaut de fer par rapport à la stoechiométrie améliorait la réactivité du ferrite et favorisait son frittage, ce qui permettait d'atteindre de meilleures performances. Une

meilleure maîtrise du procédé d'élaboration a permis de réaliser des échantillons dont l'écart à la stœchiométrie en fer s'étendait de -2,75% à +0,25%, par pas de 0,5%, mettant finalement en évidence l'existence d'un défaut de fer optimal aux alentours de -0,75%.

Enfin, dans l'objectif de réaliser des inductances de puissance qui requièrent une faible perméabilité du matériau magnétique, l'étude de l'influence du rapport Ni/Zn dans les ferrites Ni-Zn-Cu-Co, accompagnée des travaux cités précédemment, a permis d'élaborer des ferrites de perméabilité 40, 60, 80, 100 et 135, dont les performances sont très satisfaisantes pour cette gamme de perméabilité, jusqu'à 150 mW/cm³ à 25 mT et 1,5 MHz, soit une baisse de 40% par rapport aux études précédentes au laboratoire, et d'un facteur 6 par rapport à un ferrite du commerce.

Plusieurs travaux ont également permis de mieux comprendre les phénomènes physiques qui se produisaient avec le bobinage lors de leur utilisation en puissance à haute fréquence. Il était jusque-là admis que les pertes variaient en fonction de f^α avec $\alpha > 1,3$ et B^β avec $\beta \geq 2$. Les travaux ont montré que chacun des facteurs α et β varient, dans une certaine gamme, en fonction de la fréquence f et de l'induction B . Même si des études sur une plus large bande de fréquence pourrait fournir plus de résultats, ces travaux ont permis d'apporter des précisions sur l'influence de la fréquence et de l'induction sur la variation des pertes totales des ferrites Ni-Zn-Cu-Co aux alentours de leurs conditions d'utilisation.

L'interaction entre le bobinage et le ferrite a également été l'objet d'études au cours de cette thèse. L'influence du bobinage (diamètre du fil, matériau, positionnement autour de l'échantillon) sur les performances des ferrites Ni-Zn-Cu-Co a tout d'abord été étudiée, puis les travaux se sont focalisés sur l'impact que pouvait avoir l'utilisation d'un entrefer, méthode largement répandue aujourd'hui pour atteindre des faibles perméabilités, sur les performances du ferrite, notamment en termes de pertes dans le bobinage. Avec une perméabilité visée de 45, les meilleures performances ont été obtenues pour un ferrite à perméabilité faible (80), avec un entrefer faible. Les pertes d'un ferrite Ni-Zn-Cu-Co de perméabilité 45 étant encore trop élevées, cette étude justifie l'utilisation d'entrefers dans le cas de perméabilités visées très faibles, mais ces derniers détériorant les performances, il est préférable de le minimiser, justifiant également l'intérêt d'élaborer des ferrites tels que ceux présentés dans cette thèse.

Enfin, l'ensemble de ces résultats et la maîtrise du procédé multicouche acquise au laboratoire ont permis de sélectionner le ferrite aux performances optimales et de nombreux composants multicouches cofrittés ont été élaborés, principalement des inductances et des transformateurs à faible perméabilité. La finesse des grains frittés qu'engendre le procédé d'élaboration a permis d'atteindre des pertes de moins de 100 mW/cm³ à 25 mT et 1,5 MHz sur certains empilements

multicouches, ce qui représente une diminution d'un facteur 10 par rapport aux ferrites commerciaux dans cette gamme de perméabilité et ces conditions d'utilisation.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse se sont donc révélés positifs. De nombreuses études, aussi bien sur la formulation des ferrites Ni-Zn-Cu-Co que sur leur utilisation en puissance et à haute fréquence, ont permis non seulement de mieux comprendre les phénomènes physiques intervenant dans ces matériaux et d'améliorer encore leurs performances, mais aussi de mettre en évidence les voies d'améliorations et certaines perspectives pour les futurs travaux.

Ainsi, une caractérisation sur une bande de fréquence plus large et pour différentes perméabilités permettrait de dégager des lois de variation des pertes totales en fonction de la fréquence et de l'induction pour les ferrites Ni-Zn-Cu-Co, afin d'anticiper leurs performances suivant leur utilisation. En ce qui concerne la perméabilité initiale complexe, il serait intéressant de développer un modèle permettant de rendre compte du caractère résonant à basse fréquence et plus relaxant à haute fréquence.

En ce qui concerne la finalité de ces travaux, l'intégration, l'utilisation d'un ferrite amagnétique à la place d'un matériau diélectrique dans les empilements multicouches a permis de s'affranchir des problèmes de compatibilité thermique et chimique. Avec l'aide d'un procédé d'élaboration LTCC parfaitement maîtrisé et au vu des performances obtenues pour certains composants simples dans les dernières lignes de cette thèse, il devient envisageable de réaliser des substrats cofrittés intégrant toutes les fonctions passives, aux performances optimales à haute fréquence et fortes puissances. Ceci entraînerait une réduction considérable du volume des cartes électroniques, ce qui représenterait une avancée importante pour les applications de puissance, spécialement dans le domaine de l'électronique embarquée.

TABLE DES FIGURES

Figure 1 – Les matériaux magnétiques de puissance utilisés en fonction de la fréquence	1
Figure 2 - Vue futuriste d'une alimentation aux fonctions passives intégrées	2
Figure 3 - Antenne active montée sur un chasseur Rafale	5
Figure 4 - Schéma de principe d'une antenne active.....	6
Figure 5 - Schéma d'une micro-inductance 1. Noyau de ferrite, 2. Bobine, 3. Electrode, 4. Moule en résine [Kum]8	
Figure 6 - Schéma de principe de la technologie LTCC multicouche.....	9
Figure 7 - Effet de l'ajout d'argent sur la perméabilité initiale d'un ferrite Ni-Zn-Cu [Nom1].....	10
Figure 8 - Microscopie électronique en transmission et analyse EDS d'un point triple d'un ferrite Ni-Zn-Cu fritté [Nak1].....	12
Figure 9 - Structure interne d'une inductance obtenue par LTCC multicouche [Ono]	12
Figure 10 – Effet de l'ajout de MnO_2 sur les pertes totales en fonction de la température Under developement = Ajout de 0,6%wt de MnO_2 [Mat1].....	14
Figure 11 - Perméabilité initiale complexe et pertes totales en fonction de la fréquence et du taux de Vanadium [Leb1]	15
Figure 12 – Microscopie électronique à balayage de ferrites Ni-Zn-Cu frittés à 900°C, sans ajout de Bi_2O_3 (à droite, $\mu_s=600$), et avec 0,35% de Bi_2O_3 (à gauche, $\mu_s=900$) [Töp]	17
Figure 13 – Comparaison de mesures de pertes totales entre 1,5MHz et 500MHz à produit $B \times f$ constant entre les ferrites Mn-Zn et Ni-Zn-Cu-Co [Leb3]	19
Figure 14 – Exemples de micro-inductances cofrittées et micrographie MEB d'une coupe [Töp].....	20
Figure 15 - Micrographie MEB d'un cofrittage de ferrite Ni-Zn-Cu avec Al_2O_3	21
Figure 16 – Etapes du procédé d'intégration de fonction passive dans un substrat multicouche cofritté aux couches creusées [Lim].....	22
Figure 17 – Prototype de convertisseur réalisé sur substrat cofritté [Lim].....	22
Figure 18 – Réalisations de micro-inductances (à gauche) et de micro-transformateurs (à droite) via LTCC multicouche [Luc].....	23
Figure 19 – Pertes totales à 1,5MHz et 25mT en fonction de la température pour un ferrite fritté sans ajout à 935°C et un ferrite fritté à 880°C avec 0,4% de Bi_2O_3 [Luc].....	23
Figure 20 – Schéma de principe du procédé de frittage par SPS [Zeh]	24
Figure 21 – Schéma de principe et micrographie d'une micro-inductance RF	26
Figure 22 – Maille cristalline de la structure spinelle	28
Figure 23 – Spectre de diffraction des rayons X d'un ferrite Ni-Zn-Cu [Luc].....	30
Figure 24 – Evolution du paramètre de maille (en Å) du ferrite $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en fonction de x	31
Figure 25 - Angles entre les ions de la structure spinelle en fonction de leur site cristallographique, tétraédrique (A) ou octaédrique (B).	34

Figure 26 – Variation du moment magnétique par formule de ferrites mixtes $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ en fonction du taux de zinc x [Gor][Val]	36
Figure 27 - Variation de l'aimantation à saturation de ferrites $Ni_{0.779-x}Zn_xCu_{0.20}Co_{0.021}Fe_{2-\delta}O_{4-\gamma}$ en fonction du taux de zinc [Age].....	36
Figure 28 – Variation de l'aimantation à saturation massique en fonction de la température, pour différents ferrites spinelles de formule « M » Fe_2O_4 [Pau][Smi].....	37
Figure 29 - Evolution de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline du premier ordre en fonction de la température pour des ferrites de formules $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [Bro].....	39
Figure 30 - Répartition des domaines dans un cristal non-aimanté.....	40
Figure 31 – Répartition des spins dans une paroi de Bloch	40
Figure 32 – Courbe de première aimantation $B(H)$	42
Figure 33 - Cycle d'hystérésis $B(H)$	43
Figure 34 – Exemples de spectres de perméabilité initiale complexe de ferrites Ni-Zn.....	45
Figure 35 - Schéma de principe de la précession gyromagnétique A gauche, schéma d'un cas idéal, à droite le cas réel avec amortissement.....	46
Figure 36 – Modèle de Globus-Guyot appliqué à un grain de céramique	49
Figure 37 – Perméabilité d'amplitude en fonction du champ magnétique appliqué pour un ferrite de composition $Ni_{0.40}Zn_{0.40}Cu_{0.20}Fe_2O_4$ [Age].....	51
Figure 38 - Variation typique de l'évolution de M_s , K_1 et μ_s en fonction de la température.....	52
Figure 39 – Perméabilité initiale statique en fonction de la température pour différents ferrites mixtes $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [Smi]	52
Figure 40 – Variation de l'évolution de l'anisotropie magnéto-cristalline en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Co [Bro2]	53
Figure 41 – Variation de l'évolution de M_s , K_1 et μ_s en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu-Co.....	54
Figure 42 – Influence de la porosité sur la perméabilité initiale du ferrite de nickel et d'un ferrite mixte Ni-Zn, frittés à différentes températures [Smi].....	54
Figure 43 – Perméabilité corrigée en fonction de la taille des grains [Glo2].....	55
Figure 44 – Spectre de perméabilité du ferrite $NiFe_2O_4$ en fonction de la densité d [Bro3]	56
Figure 45 – Schéma explicatif des pertes par hystérésis	57
Figure 46 – Résistivité en fonction de la stœchiométrie en fer pour un ferrite $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2+\delta}O_{4+\gamma}$ fritté à 1250°C sous oxygène [Smi].....	60
Figure 47 – Effet de la substitution par le manganèse et le cobalt sur la résistivité du ferrite de nickel	61
Figure 48 – Permittivité complexe et conductivité d'un échantillon de ferrite $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ [Koo]	62
Figure 49 – Description des principales étapes de la synthèse des matériaux céramiques	63
Figure 50 – Schéma de principe du mélange en jarre	65
Figure 51 - Broyeur IKA utilisé pour le mélange à sec du ferrite et de Bi_2O_3 et Co_3O_4	66
Figure 52 – Profil du cycle thermique de chamottage.....	66
Figure 53 – Broyeur par attrition utilisé au laboratoire et schéma de principe de l'attrition	67

Figure 54 – Moule en acier utilisé pour la réalisation de tores	68
Figure 55 – Formats principalement utilisés : les tores (à gauche) et les pots ER11 (à droite)	69
Figure 56 - Cycle thermique du frittage de ferrites	70
Figure 57 – Micrographie d’une poudre céramique au cours de sa densification.....	70
Figure 58 – Appareil de mesure de surface spécifique	72
Figure 59 – Appareil SETSYS Evolution pour mesures dilatométriques	73
Figure 60 – Appareil SDT 2960 pour analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles	74
Figure 61 – Schéma de principe du diffractomètre à rayons X.....	75
Figure 62 – Microscope électronique à balayage Hitachi S4000.....	76
Figure 63 – Banc de mesure de l’aimantation à saturation : la balance magnétique.....	77
Figure 64 – Banc de mesure utilisé pour les mesures de pertes totales en puissance.....	81
Figure 65 – Variation des pertes totales d’un ferrite en fonction de la fréquence, de l’induction appliquée et de la température	81
Figure 66 – De gauche à droite : Ordinateur pour pilotage et enregistrement des données, générateur amplificateur de signal, analyseur B/H avec tore bobiné, étuve programmable.....	82
Figure 67 – Schéma de principe de la mesure d’un tore avec le SY-8218.....	83
Figure 68 – Procédé d’élaboration de poudres de ferrites en laboratoire, jusqu’au chamottage.....	87
Figure 69 – Micrographies MEB de l’oxyde de bismuth Alpha Aesar	88
Figure 70 – Micrographies MEB de l’oxyde de bismuth Prolabo	89
Figure 71 – Schéma récapitulatif des trois procédés d’ajout de cobalt à la formulation d’un ferrite Ni-Zn-Cu, et leur impact sur le défaut en fer de la composition, nommé d_{Fe}	92
Figure 72 – Spectre de perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence des échantillons élaborés selon la méthode A.....	94
Figure 73 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz et 2 MHz, de 5 mT à 25 mT des échantillons élaborés selon la méthode A.....	95
Figure 74 – Spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence des échantillons élaborés selon la méthode B	97
Figure 75 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz et 2 MHz, de 5 mT à 25 mT des échantillons élaborés selon la méthode B.....	98
Figure 76 – Spectre de perméabilité initiale complexe en fréquence des échantillons élaborés selon la méthode C	100
Figure 77 – Impact de la méthode C par rapport à la méthode A sur les spectres de perméabilité initiale en fréquence	100
Figure 78 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz et 2 MHz, de 5 mT à 25 mT des échantillons élaborés selon la méthode C.....	101
Figure 79 – Ajout d’un entrefer e sur un noyau magnétique de type torique	106
Figure 80 – Noyaux de type « E » pour inductance encapsulée sur une carte électronique.....	106

Figure 81 – Procédé d'élaboration de ferrites Ni-Zn-Cu-Co à partir de mélanges précurseurs des ferrites de nickel, de zinc et de cuivre.....	108
Figure 82 – Micrographie optique du ferrite $\mu 60$: $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	111
Figure 83 – Perméabilité initiale de ferrites $\text{Ni}_x\text{Zn}_{0,9-x}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_c$ en fonction de x.....	111
Figure 84 – Spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence des compositions $\mu 40$, $\mu 60$, $\mu 80$, $\mu 100$ et $\mu 135$	112
Figure 85 – Mesures de pertes totales de ferrites Ni-Zn-Cu-Co à faible perméabilité de 5mT à 25mT à 1,5 MHz (a) et 2 MHz (b), à température ambiante	113
Figure 86 – Comparaison des mesures obtenues au wattmètre et à l'analyseur B/H	115
Figure 87 – Densification d'un ferrite Ni-Zn-Cu-Co au rapport Ni/Zn=3 en fonction de sa stœchiométrie en fer	119
Figure 88 – Densification d'un ferrite Ni-Zn-Cu-Co au rapport Ni/Zn=0,64 en fonction de sa stœchiométrie en fer	120
Figure 89 – Micrographie optique de la surface d'un échantillon de ferrite de formulation $(\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2})_{1-0,014}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_{4\pm\gamma}$	121
Figure 90 – Micrographie optique de la surface d'échantillons de ferrites de la série $\mu 60$ en fonction du défaut de fer appliqué : (a) -2,75%mol, (b) -1,75%mol, (c) -0,25%mol	122
Figure 91 - Evolution de la partie réelle des spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence d'un ferrite de formulation $\mu 60$ en fonction du taux de fer par rapport à la stœchiométrie.....	123
Figure 92 - Evolution de la partie réelle des spectres de perméabilité initiale complexe en fréquence d'un ferrite de formulation $\mu 500$ en fonction du taux de fer par rapport à la stœchiométrie.....	125
Figure 93 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz (à gauche) et à 2 MHz (à droite) de 5 à 25 mT à température ambiante des ferrites $\mu 60$ en fonction de la variation du taux de fer	126
Figure 94 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz (à gauche) et à 2 MHz (à droite) de 5 à 25 mT à température ambiante des ferrites $\mu 500$ en fonction de la variation du taux de fer	127
Figure 95 – Spectre de perméabilité initiale complexe du ferrite Mn-Zn utilisé.....	131
Figure 96 – Pertes volumiques du ferrite Mn-Zn de perméabilité 2150 en fonction de l'induction, pour des fréquences allant de 200 kHz à 2 MHz.....	132
Figure 97 – Evolution de l'exposant β régissant la variation des pertes totales selon l'induction, en fonction de la fréquence de mesure.....	133
Figure 98 – Pertes volumiques du ferrite Mn-Zn de perméabilité 2130 en fonction de la fréquence, pour des inductions allant de 10mT à 140mT.....	134
Figure 99 – Evolution de l'exposant α régissant la variation des pertes totales selon la fréquence, en fonction de l'induction appliquée.....	135
Figure 100 – Spectres de coefficient de surtension en fréquence selon la disposition et le diamètre de fil de cuivre utilisé pour le bobinage.....	137
Figure 101 – Pertes totales volumiques à 1,5 MHz en fonction du matériau utilisé pour le bobinage	138
Figure 102 – Apparition de l'effet de peau : Concentration du courant dans la section d'un fil de cuivre de 270 μm de diamètre en fonction de la fréquence	140

Figure 103 – Résistance du bobinage de cuivre utilisé pour les mesures de pertes en fonction de la fréquence d'utilisation	141
Figure 104 – Mesures des pertes totales volumiques de ferrites Ni-Zn-Cu-Co à faible perméabilité, à 1,5 MHz (a) et 2 MHz (a), de 5 mT à 25 mT.....	141
Figure 105 – Pertes totales volumiques des ferrites Ni-Zn-Cu $\mu 40$ à $\mu 135$ à 1,5 MHz, de 5 mT à 25mT.....	144
Figure 106 – Pots ER11 utilisés pour réaliser des fonctions inductives	146
Figure 107 – Insertion d'un entrefer variable entre deux parties d'un pot ER11	146
Figure 108 – Spectres d'inductance et de coefficient de surtension du matériau 3F4 en fonction de l'entrefer	147
Figure 109 – Spectres d'inductance et de coefficient de surtension du matériau $\mu 250$ en fonction de l'entrefer	148
Figure 110 – Variation de la perméabilité apparente en fonction de l'entrefer appliqué.....	149
Figure 111 – Pertes totales volumiques en fonction de l'entrefer à 2 MHz, de 5 mT à 25 mT, pour les pots ER11 de 3F4 (à gauche) et de $\mu 250$ (à droite). La perméabilité apparente correspondante est indiquée en bleu.	150
Figure 112 – Evolution des pertes totales volumiques à 25 mT et 2 MHz en fonction de l'entrefer	150
Figure 113 – Bobinage amovible de 30 spires pour pot ER11	151
Figure 114 – Inductance en fonction de la fréquence des pots ER11 de $\mu 45$ sans entrefer et de 3F4.....	152
Figure 115 – Pots ER11 bobinés de $\mu 45$ sans entrefer (à gauche) et de 3F4 avec entrefer de 310 μm (à droite).....	153
Figure 116 – Modélisation d'un pot ER11 avec l'aide de Solidworks	153
Figure 117 – Coupes du pot ER11 considérées pour la simulation pseudo-3D.....	154
Figure 118 – Modèle de simulation 2D de la coupe transverse d'un pot ER11 avec entrefer	154
Figure 119 – Modèle de simulation 2D de la coupe latérale d'un pot ER11 avec entrefer	155
Figure 120 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite $\mu 45$ sans entrefer, selon la coupe transverse	156
Figure 121 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite $\mu 45$ sans entrefer, selon la coupe latérale	156
Figure 122 – Inductance du pot ER11 de ferrite $\mu 45$ en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D....	157
Figure 123 – Résistance série du pot ER11 de ferrite $\mu 45$ en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D	158
Figure 124 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite 3F4 avec entrefer de 310 μm , selon la coupe transverse.....	158
Figure 125 – Lignes de champ et densité de puissance dissipée dans le bobinage du ferrite 3F4 avec entrefer de 310 μm , selon la coupe latérale	159
Figure 126 – Inductance du pot ER11 de ferrite 3F4 avec entrefer de 310 μm en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D	160
Figure 127 – Résistance série du pot ER11 de ferrite 3F4 avec entrefer de 310 μm en fonction de la fréquence par simulation pseudo-3D	160
Figure 128 – Comparaison des résistances série en fréquence du matériau 3F4 avec entrefer de 310 μm (en rouge) et du $\mu 45$ sans entrefer (en bleu).....	161

Figure 129 – Pertes totales volumiques en puissance de pots ER11 de ferrites de perméabilité apparente de 45, avec ou sans entrefer, à 1 MHz (à gauche) et 1,5 MHz (à droite)	162
Figure 130 – Inductance multicouche (à gauche) et condensateur multicouche (à droite)	164
Figure 131 – Inductance cofrittée avec isolation magnétique des spires par un diélectrique.....	165
Figure 132 – Inductance série du ferrite $\text{Ni}_{0,05}\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$ en fonction de la température	167
Figure 133 – Enchaînement des étapes de préparation de la barbotine en vue du coulage en bande	168
Figure 134 – Schéma du banc de coulage utilisé.....	169
Figure 135 – Réglage de l'épaisseur de bande coulée grâce au couteau.....	169
Figure 136 – Tore réalisé par empilement torique, fritté sous charge de 5g (à gauche) et 20g (à droite)	170
Figure 137 – Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence mesurée sur l'empilement de ferrite $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,10}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$	171
Figure 138 – Pertes totales en fonction de l'induction à 1,5 MHz et 2 MHz de l'empilement de ferrite de composition $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,10}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$	172
Figure 139 – Schéma des inductances cofrîtées.....	173
Figure 140 – Schéma de raccordement des deux spires de la micro-inductance cofrittée.....	173
Figure 141 – Pertes totales à 2 MHz de l'inductance cofrittée en fonction de la tension efficace appliquée	174
Figure 142 – Micro-inductance cofrittée	174
Figure 143 – Schéma d'un transformateur multicouche cofritté	175
Figure 144 – Empilement des quatre couches possédant les spires en argent	176
Figure 145 – Micro-transformateur cofritté.....	176
Figure 146 – Pertes totales à 2 MHz des transformateurs T25 et T26 cofrîtés en fonction de la tension efficace appliquée.....	177
Figure 147 – Nouvelle structure visant à améliorer le couplage	178
Figure 148 – Pertes totales à 2 MHz du transformateur T28 en fonction de la tension efficace appliquée.....	178
Figure 149 – Géométrie du pot E22.....	179
Figure 150 – Transformateur T28 (à gauche) et noyau E22 en 4F1 (à droite)	180

BIBLIOGRAPHIE

-
- [Age] **J. Ageron**, *Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1999)
- [Ara] **K. Ara, S. Kakinuma, Y. Saito**, *Ferrite magnetic material, and ferrite core*, Brevet américain n°US 5906768 A (1997)
- [Bac] **G.E. Bacon, F.F. Roberts**, *Neutron-diffraction studies of magnesium ferrite-aluminate powders*, Acta Cryst. **6**, 57-62 (1953)
- [Bro] **A. Broese van Groenou, A. Schulkes**, *Permeability of Some Oxides and Metals at Low Temperatures*, J. App. Phys. **38**, **8**, 3317-3320 (1967)
- [Bro2] **A. Broese van Groenou, P.F. Bongers, A.L. Stuyts**, *Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrite*, Material science and engineering, **3**, 317-392 (1969)
- [Bro3] **F. Brown, C.L. Gravel**, *Domain rotation in nickel ferrite*, Phys. Rev. **97**, 55-59 (1955)
- [Byu] **T.Y. Byun, S.C. Byeon, K.S. Hong**, *Factors affecting initial permeability of Co-substituted Ni-Zn-Cu ferrites*, IEEE Transactions on Magnetics
- [Des] **A. Deschamps**, *Mécanisme de la Perméabilité Initiale des Ferrites*, Annales des Télécommunications, **23**, 11-21 (1968)
- [Dug] **S. Duguey**, *Etude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés*, Thèse de l'université de Bordeaux (2007)
- [For] **H. Forestier**, *Transformations magnétiques du Sesquioxyde de fer, de ses solutions, et de ses combinaisons ferromagnétiques*, Annales de Chimie X, **Tome IX**, 316-401 (1928)
- [Fuj] **M. Fujimoto, K. Hoshi, M. Nakazawa, S. Sekiguchi**, *Cu multiply twinned particle precipitation in low-temperature fired Ni-Zn-Cu ferrite*, Japan J. App. Phys, Vol. 32, 5532-5536 (1993)
- [Glo1] **A. Globus**, *Influence des dimensions des Parois sur la permeabilité initiale*, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, **255**, 1709-1711 (1962)
- [Glo2] **A. Globus**, *Influence de la structure granulaire sur la dispersion de la perméabilité des ferrites*, Thèse de l'université de Paris (1963)
- [Gor] **E.W. Gorter**, Philips Research Report, **9**, 235-320 (1954)
- [Gui] **C. Guillaud**, *Propriétés magnétiques des ferrites*, Le journal de physique et le radium, **12**, 239 (1951)

- [Hag] **M. Hagymasi, A. Roosen, R. Karmazin, O. Dernovsek, W. Haas**, *Constrained sintering of dielectric and ferrite LTCC tape composites*, Journal of European Ceramic Society, **n° 25**, 2061-2064 (2005)
- [Has] **J.M. Hastings, L.M. Corliss**, *Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite*, Rev. Mod. Phys. **25**, 114-119 (1953)
- [Hsu1] **J.Y. Hsu, W. S. Ko, H.D. Shen, C.J. Chen**, *Low temperature fired Ni-Zn-Cu ferrites*, IEEE Transactions on Magnetics, **Vol. 30**, n°6, 4875-4877 (1994)
- [Hsu2] **J.Y. Hsu, W. S. Ko, C.J. Chen**, *The effect of V_2O_5 on the sintering of NiCuZn ferrite*, IEEE Transactions on Magnetics, **Vol. 31**, n°6, 3994-3996 (1995)
- [Hsu3] **R.T. Hsu, J.H. Jean and Y.Y. Hung**, *Stress required to densify a low-fire NiZnCu ferrite under constrained sintering*, Journal of the American Ceramic Society, **91**, 2051-2054 (2008)
- [Koo] **C.G. Koops**, *On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies*, Phys. Rev. **83**, 121-14 (1951)
- [Kum] **M. Kumagi, Y. Ikeda**, *Stress-insensitive ferrite for microinductors*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **5**, 625-630 (1989)
- [Kra] **H.A. Kramers**, *L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique*, Physica, **1**, 182-192 (1934)
- [Lau] **J.G.M de Lau, A. Broese van Groenou**, *High-frequency properties of Ni-Zn-Co ferrites in relation to iron content and microstructure*, J. Phys. Supp. **4, 38**, C1-17 (1977)
- [Leb1] **R. Lebourgeois, S. Duguey, J.P. Ganne**, *Influence of V_2O_5 on the magnetic properties of Nickel-Zinc-Copper ferrites*, Proc. of Inter. Mag. Conference, **GD-08**, 748 (2006)
- [Leb2] **R. Lebourgeois, J. Ageron, H. Vincent, J.P. Ganne**, *Low losses NiZnCu ferrites*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **8** (2000)
- [Leb3] **R. Lebourgeois, J. Ageron, J.C. Brémaud, G. Peyresoubes, W. Rebernak**, *Radio-frequency core losses of spinel ferrites*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **8** (2000)
- [Leb4] **R. Lebourgeois**, *Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles*, Techniques de l'Ingénieur, **E1760**, 1-20 (2000)
- [Leb5] **R. Lebourgeois**, *Elaboration et caractérisations de ferrite spinelle de nickel-zinc sous forme de céramiques et de monocristaux pour applications hyperfréquences*, Thèse de l'INP de Grenoble (1989)
- [Li] **Q. Li**, *High density low profile coupled inductor design for integrated Point-of-Load converter*, Thèse de l'université de Virginia State (2010)

- [Lim] **M. H. F. Lim**, *Low temperature co-fired ceramics technology for power magnetics integration*, Thèse de l'université de Virginia State (2008)
- [Liu] **Y. Liu, S. He**, *Development of low loss Mn-Zn ferrite working at frequency higher than 3 MHz*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **vol. 320**, 3318-3322 (2008)
- [Liu2] **F. Liu, S. Ye, S. Li, X. Shi**, *Micro inductor for RF ICs with NiCuZn ferrite film*, Proceedings of the 6th IEEE Int. Conf. on NMEMS, 6, 559-562 (2011)
- [Luc] **A. Lucas**, *Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquences*, Thèse de l'ENS Cachan (2010)
- [Luc2] **A. Lucas**, *Temperature dependence of spin resonance in cobalt substituted NiZnCu ferrites*, App. Phys. Letters, **97**, 18 (2010)
- [Mat1] **Y. Matsuo, M. Inagaki, T. Tomozawa, F. Nakao**, *High performance NiZn ferrite*, IEEE Transactions on Magnetics, **Vol. 37**, n°4, 2359-2361 (2001)
- [Mat2] **R. Matz, D. Götsch, R. Karmazin, R. Männer, B. Siessegger**, *Low temperature cofirable MnZn ferrite for power electronic applications*, J. Electroceram, **22**, 209-215 (2009)
- [Mom] **H. Momoi, A. Nakano, T. Susuki, T. Nomura**, *Nano-structure control of NiCuZn ferrites for multilayer chip components*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **6**, 1202-1205 (1992)
- [Nak1] **A. Nakano, H. Momoi, T. Nomura**, *Effect of Ag on the microstructure of the low temperature sintered NiCuZn ferrites*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **6**, 1225-1228 (1992)
- [Nak2] **T. Nakamura, T. Tsutaoka**, *Low temperature sintering in Ni-Zn-Cu ferrite*, Electroceramics IV, **Vol. 2**, 1149-1154 (1994)
- [Née] **L. Néel**, Annales de Physique, **3**, 137-198 (1948)
- [Nom1] **T. Nomura**, *Micro- and nano-structure-property relationships in soft ferrites*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **6**, 65-70 (1992)
- [Nom2] **T. Nomura, A. Nakano**, *New evolution of ferrite for multilayer chip components*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **6**, 1198-1201 (1992)
- [Ohn] **H. Ohnishi, T. Teranishi**, *Crystal distortion in copper ferrite-chromite series*, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 35-43 (1961)
- [Ono] **A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara**, *The technology of electrode for multilayer chip inductor*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **6**, 1206-1209 (1992)
- [Pau] **R. Pauthenet, L. Bochirol**, Le journal de physique et le radium, **12**, 249-251 (1951)

- [Pen] **K. Peng, S. Kumarasamy, S. Yoshiaki, J.X. Lin**, *Role of MoO_3 in developing stress resistant material with a smooth microstructure*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **10**, 228-230 (2008)
- [Pri] **E. Prince, R.G. Treuting**, *The structure of tetragonal copper ferrite*, Acta Cryst. **9**, 1025-1028 (1956)
- [Rad] **G.T. Rado, R.W. Wright, W.H. Emerson, A. Terris**, *Ferromagnetism at very high frequencies IV. Temperature dependence of the magnetic spectrum of a ferrite*, Phys. Rev. **88**, 909 (1952)
- [Sat] **N.S. Satya Murthy, M.G. Natera, S.I. Youssef, R.J. Begum**, *Yafet-Kittel Angles in Zinc-Nickel Ferrites*, Phys. Rev. **181**, 2, 969-977 (1969)
- [Sch] **F.J. Schnettler, F.R. Monfort**, *Effect of Cobalt on the Relaxation Frequency of Nickel-Zinc Ferrite*, J. App. Phys. **29**, 477-478 (1958)
- [Shu] **C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan**, *Neutron Scattering and Polarization by Ferromagnetic Materials*, Phys. Rev. **84**, 912-921 (1951)
- [Smi] **J. Smit, H.P.J. Wijn**, *Les ferrites*, Bibliothèque technique Philips (1961)
- [Sne] **E.C. Snelling**, *Soft ferrites* (1988)
- [Sno] **J.L. Snoek**, *Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s*, Physica, **14**, 207-217 (1948)
- [Sok] **M. Šoka, J. Sláma, A.Grusková, R. Dosoudil, V. Jančárik, J. Franek**, *Changes of Ni-Zn properties by substitution of Zn with Cu and Co ions*, IEEE Transactions on magnetics, **48**, 4, 1573-1576 (2012)
- [Sri] **C.M. Srivastava, M.J. Patni, G. Srinivasan, T.T. Srinivasan**, *The influence of Cu^{2+} substitution on the magnetic properties of Fe-Zn and Ni-Zn ferrites*, Bull. Mater. Sci., **Vol. 3**, n°2, 225-233 (1980)
- [Tan] **S. Tanaka, T. Tachibana**, *Low loss ferrites and electronic component using the same*, Brevet japonais n°WO/2008/133152 (2008)
- [Tan2] **X. Tang, H. Zhang, H. Su, Z. Zhong, F. Bai**, *Influence of microstructure on the DC-Bias-superposition characteristics of NiZn ferrites*, IEEE Transactions on magnetics, **47**, 10, 4332-4335 (2011)
- [Töp] **J. Töpfer, J. Mürbe**, *Sintering behaviour of Ni-Zn-Cu ferrites for multilayer inductors*, Proceedings of the 107th Annual Meeting of the American Ceramic Society, **vol. 174** (2005)

- [Uit1] **L.G. van Uitert**, *Nickel copper ferrites for microwave applications*, J. Appl. Phys. **27**, 723-727 (1956)
- [Uit2] **L.G. van Uitert**, *High-resistivity nickel ferrites – The effect of minor additions of manganese or cobalt*, J. Chem. Phys. **24**, 306 (1956)
- [Val] **R. Valenzuela**, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press (1994)
- [Var] **U. Varshney**, *Ferrimagnetic core material for megahertz high flux transformers and inductors*, Brevet américain n°US 5626789 A (1997)
- [Wan] **S. Wang, Y. Wu, Y.M. Wang and J.Y. Zhang**, *Tape casting of ferrite and dielectric materials for multilayer devices*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **10**, 256-258 (2008)
- [Xu] **Y. Xu, S. Simizu, D. Petasis, R. Ramachandran, W.C. Turner**, *Nickel Zinc ferrites for induction accelerators*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **5**, 611-617 (1989)
- [Yaf] **Y. Yafet, C. Kittel**, *Antiferromagnetic arrangements in ferrites*, Phys. Rev. **87**, 290-294 (1952)
- [Yam] **T. Yamaguchi, Y. Irisawa, K. Hoshi, H. Kishi**, *Effect of coefficient of linear expansion on crack generation in cofired magnetic and dielectric materials*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **8** (2000)
- [Yue] **Z. Yue, J. Zhou, L. Li, Z. Gui**, *Effects of MnO_2 on the electromagnetic properties of NiCuZn ferrites prepared by sol-gel auto-combustion*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **vol. 233**, 224-229 (2001)
- [Zaa] **P.J. Van der Zaag, A. Noordermeer, P.J. Van der Vack**, *Sintered transformer or inductor cores of NiZn ferrite material*, Brevet américain n° US 5871662 A (1997)
- [Zeh] **K. Zehani**, *Etude du ferrite NiZnCu nanostructuré produit par SPS : des propriétés physiques à la réalisation de composants monolithiques intégrés*, Thèse de l'ENS Cachan (2011)
- [Zha] **G. Zhao, T. Pandian, Y.B. Shang, Q. Li**, *Developing a low power loss ferrite material for LCD backlighting inverters*, Proceedings of Inter. Conf. on Ferrites **10**, 145-146 (2008)
- [Zen] **C. Zener**, *Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy*, Phys. Rev. **96**, 1335 (1954)

ANNEXES

1. MESURES DES PERTES TOTALES, ETUDE DES LOIS DE VARIATION

N°	μ	Φ_{ext}	Φ_{int}	h	S_{eff}	V_{eff}	nb	F	$F_{rés}$	B.F	L	C	C_{imp}	Bc	Ue	Pfer	Pv
		mm			mm ²	mm ³	spires	KHz		mT.MHz	H	pF	pF	mT	V	mW	mW/cm ³
667	2130	9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	200		5	1,03E-04	6144,48		25	2,01	3	14,07
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	200		7				35	2,82	7	32,83
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	200		9			2060	45	3,62	13,3	62,38
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	200		14				70	5,64	40	187,60
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	200		18				90	7,25	69,4	325,49
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	200		28				140	11,27	185	867,66
N°	μ	d_{ext}	d_{int}	h	S_{eff}	V_{eff}	nb	F	$F_{rés}$	B.F	L	C	$C_{imposé}$	Bc	Ue	Pfer	Pv
		mm			mm ²	mm ³	spires	KHz		mT.MHz	H	pF	pF	mT	V	mW	mW/cm ³
667	2130	9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	300		6	1,03E-04	2730,88		20	2,42	3	14,07
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	300		7,5				25	3,02	5,3	24,86
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	300		10,5				35	4,23	12,7	59,56
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	300		13,5			806	45	5,43	23,8	111,62
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	300		21				70	8,45	69,6	326,43
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	300		27				90	10,87	125	586,26
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	300		42				140	16,91	343	1608,70
N°	μ	d_{ext}	d_{int}	h	S_{eff}	V_{eff}	nb	F	$F_{rés}$	B.F	L	C	$C_{imposé}$	Bc	Ue	Pfer	Pv
		mm			mm ²	mm ³	spires	KHz		mT.MHz	H	pF	pF	mT	V	mW	mW/cm ³
667	2130	9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		7,5	1,03E-04	983,12		15	3,02	4,1	19,23
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		10				20	4,03	8,4	39,40
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		12,5				25	5,03	14,4	67,54
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		17,5			354	35	7,04	33,4	156,65
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		22,5				45	9,06	61,7	289,38
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		35				70	14,09	177	830,14
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		45				90	18,12	320	1500,83
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	500		70				140	28,18	890	4174,17
N°	μ	d_{ext}	d_{int}	h	S_{eff}	V_{eff}	nb	F	$F_{rés}$	B.F	L	C	$C_{imposé}$	Bc	Ue	Pfer	Pv
		mm			mm ²	mm ³	spires	KHz		mT.MHz	H	pF	pF	mT	V	mW	mW/cm ³
667	2130	9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		7,5	1,03E-04	436,94		10	3,02	4,8	22,51
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		11,25				15	4,53	12	56,28
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		15				20	6,04	23,2	108,81
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		18,75			177	25	7,55	39	182,91
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		26,25				35	10,57	86	403,35
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		33,75				45	13,59	155	726,96
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		52,5				70	21,13	438	2054,26
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	750		67,5				90	27,17	786	3686,40
N°	μ	d_{ext}	d_{int}	h	S_{eff}	V_{eff}	nb	F	$F_{rés}$	B.F	L	C	$C_{imposé}$	Bc	Ue	Pfer	Pv
		mm			mm ²	mm ³	spires	KHz		mT.MHz	H	pF	pF	mT	V	mW	mW/cm ³
667	2130	9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1000		10	1,03E-04	245,78		10	4,03	9,6	45,02
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1000		15				15	6,04	22,8	106,93
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1000		20				20	8,05	42,3	198,39
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1000		25			46	25	10,06	69,3	325,02
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1000		35				35	14,09	145	680,06
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1000		45				45	18,12	253	1186,59
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1000		70				70	28,18	684	3208,01
N°	μ	d_{ext}	d_{int}	h	S_{eff}	V_{eff}	nb	F	$F_{rés}$	B.F	L	C	$C_{imposé}$	Bc	Ue	Pfer	Pv
		mm			mm ²	mm ³	spires	KHz		mT.MHz	H	pF	pF	mT	V	mW	mW/cm ³
667	2130	9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1500		15	1,03E-04	109,24		10	6,04	25	117,25
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1500		22,5				15	9,06	58	272,02
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1500		30			23	20	12,08	105,5	494,80
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1500		37,5				25	15,10	170	797,31
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1500		52,5				35	21,13	345	1618,08
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	1500		67,5				45	27,17	591	2771,84
N°	μ	d_{ext}	d_{int}	h	S_{eff}	V_{eff}	nb	F	$F_{rés}$	B.F	L	C	$C_{imposé}$	Bc	Ue	Pfer	Pv
		mm			mm ²	mm ³	spires	KHz		mT.MHz	H	pF	pF	mT	V	mW	mW/cm ³
667	2130	9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	2000		20	1,03E-04	61,44		10	8,05	45,6	213,87
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	2000		30				15	12,08	104,5	490,11
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	2000		40			0	20	16,10	196	919,26
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	2000		50				25	20,13	312	1463,30
		9,51	3,19	4,52	12,9	213,2	7	2000		70				35	28,18	628	2945,37

Tableau 21 – Campagne de mesures de pertes totales à B et f variables

2. DETERMINATION DES FACTEURS DE VARIATION DES PERTES TOTALES

Les courbes représentent les variations de $\ln(P_v)$ en fonction de $\ln(f)$ et de $\ln(B)$. La pente des courbes détermine donc respectivement les facteurs α et β des variations des pertes en f^α et B^β .

Détermination du facteur α à induction fixée :

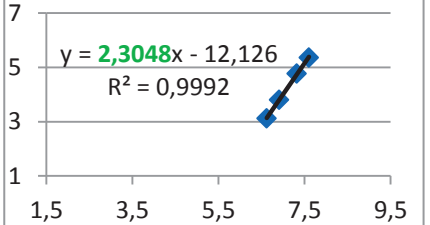
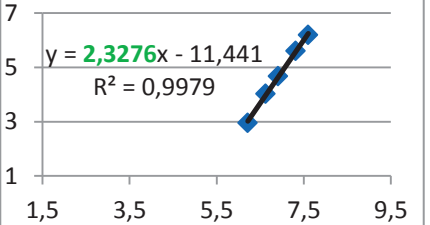
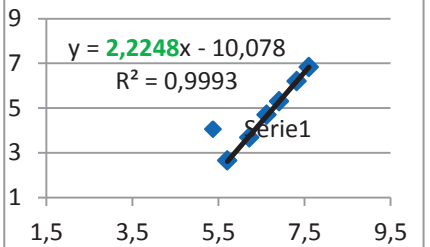
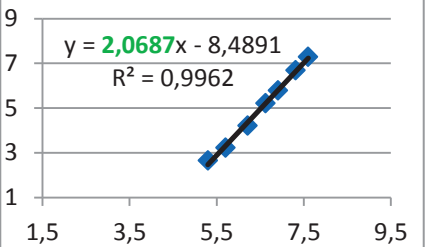
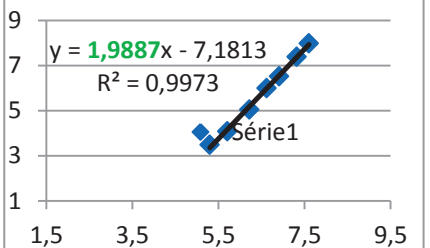
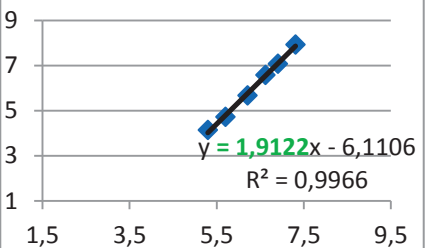
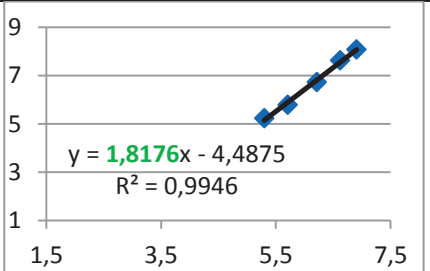
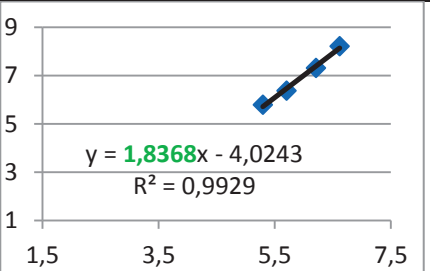
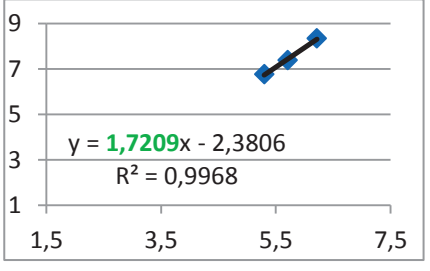
Induction	Variation des pertes en fréquence fa	Induction	Variation des pertes en fréquence fa
B=10 mT		B=15 mT	
B=20 mT		B=25 mT	
B=35 mT		B=45 mT	
B=70 mT		B=90 mT	
B=140 mT			

Tableau 22 - Etude du facteur α de la variation des pertes en fréquence $P_v(f^\alpha)$

Détermination du facteur β à fréquence fixée :

Fréquence	Variation des pertes en induction B^β	Fréquence	Variation des pertes en induction B^β
f=200 kHz	<p>$y = 2,4024x - 5,0425$ $R^2 = 0,9989$</p>	f=300 kHz	<p>$y = 2,4422x - 4,6265$ $R^2 = 0,9994$</p>
f=500 kHz	<p>$y = 2,4135x - 3,5508$ $R^2 = 0,9998$</p>	f=750 kHz	<p>$y = 2,3272x - 2,2678$ $R^2 = 0,9999$</p>
f=1 MHz	<p>$y = 2,1928x - 1,2637$ $R^2 = 0,9999$</p>	B=1,5 MHz	<p>$y = 2,1032x - 0,0868$ $R^2 = 1$</p>
f=2 MHz	<p>$y = 2,1005x + 0,5228$ $R^2 = 0,9999$</p>		

Tableau 23 - Etude du facteur β de la variation des pertes en fréquence $P_v(B^\beta)$

On remarque que les valeurs des facteurs obtenues dans cette étude sont précises, le coefficient de détermination R^2 étant le plus souvent, quel que soit le paramètre fixé, très proche de 1.

3. MESURES DE PERTES TOTALES ET EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DU BOBINAGE UTILISE

Ci-dessous se trouve l'ensemble des résultats permettant d'évaluer la contribution du bobinage aux pertes totales mesurées au V-A-W-mètre sur des échantillons de ferrites Ni-Zn-Cu à faible perméabilité, bobinés avec 15 spires de fil de cuivre de 270 μm de diamètre, à 1,5 MHz et 2 MHz, pour des inductions de 5 mT à 25 mT.

Série $\mu 40$:

Fréquence : 1,5 MHz

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	112,4	7,37	18,2	40
10	216,2	27,27	73,4	37
15	310,3	56,17	172,1	33
20	388,4	88,01	343,6	26
25	459,7	123,28	687,1	18

Fréquence : 2 MHz

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	116,4	8,96	46,9	19
10	224,1	33,21	115,6	29
15	318,6	67,12	258,4	26
20	394,6	102,97	475,7	22
25	463	141,76	860,3	16

Série $\mu 60$:

Fréquence : 1,5 MHz

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	80,9	3,81	11,7	33
10	157,7	14,48	49,2	29
15	229,3	30,62	113,7	27
20	297,5	51,55	209,9	25
25	360,4	75,65	340,0	22

Fréquence : 2 MHz

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	83,3	4,58	18,1	25
10	160	16,90	70,3	24
15	231,3	35,32	152,4	23
20	299,4	59,18	269,7	22
25	365,6	88,24	437,3	20

Série $\mu 80$:**Fréquence : 1,5 MHz**

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	69,3	2,93	6,1	48
10	135,1	11,13	26,4	42
15	191,8	22,44	65,0	34
20	240,5	35,28	135,0	26
25	284,4	49,34	261,5	19

Fréquence : 2 MHz

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	70,6	3,45	11,6	30
10	137	12,98	47,8	27
15	193,8	25,97	111,7	23
20	239,7	39,73	216,1	18
25	279,2	53,90	396,6	14

Série $\mu 100$:**Fréquence : 1,5 MHz**

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	45,7	1,73	4,1	41
10	87,6	6,36	18,3	35
15	126,8	13,32	45,0	30
20	160,4	21,31	97,5	22
25	191,2	30,28	189,2	16

Fréquence : 2 MHz

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	46,4	2,02	8,3	24
10	89,7	7,55	34,1	22
15	129,7	15,80	76,7	21
20	165	25,56	145,9	18
25	197	36,44	236,8	15

Série $\mu 135$:**Fréquence : 1,5 MHz**

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	39,4	0,90	2,9	31
10	75,8	3,33	15,7	21
15	109,6	6,96	41,4	17
20	138,9	11,18	91,5	12
25	165	15,77	185,4	9

Fréquence : 2 MHz

B (mT)	I (mA)	P _{bob} (mW/cm ³)	P _{tot} (mW/cm ³)	Contribution bobinage (%)
5	39,3	1,01	6,4	16
10	76,5	3,84	28,5	13
15	109,7	7,90	66,4	12
20	139,7	12,82	130,6	10
25	165,7	18,03	245,5	7

4. MESURES DE PERMITTIVITE ELECTRIQUE ET PERTES DIELECTRIQUES

Ci-dessous est représenté le faisceau de courbes des permittivités ϵ' (haut du graphique) et des pertes diélectriques (bas du graphique) en fonction de la fréquence, pour différents défauts de fer de la série d'échantillons $\mu 60$ à taux de fer variables.

Ces mesures ont été réalisées sur des pastilles, pour un ferrite de rapport Ni/Zn = 3 et avec des écarts à la stœchiométrie en fer allant de -2,75% molaires ($\text{Fe}_{1,945}$) à +0,25% molaires ($\text{Fe}_{2,005}$).

